

Untersuchungen
über Phasenumwandlungen
an reinen Eisenoxiden im Hinblick
auf die atmosphärische Korrosion

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
Karl Ernst
aus Markt Berolzheim

Erlangen 1984

1985

1985 # 264



**Untersuchungen
über Phasenumwandlungen
an reinen Eisenoxiden im Hinblick
auf die atmosphärische Korrosion**

**Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades**

Doktor - Ingenieur

vorgelegt von

Karl Ernst

aus Markt Berolzheim

Erlangen 1984

Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	05.12.1984
Tag der Promotion:	15.02.1985

Prüfungsvorsitzender

in Vertretung des Dekans:

Berichterstatte:

Prof. Dr. K.-H. Zschauer

Prof. Dr. H. Kaesche

Prof. Dr. H. Göhr

Zusammenfassung

Ausgangspunkt dieser Arbeit war ein von EVANS vorgeschlagenes Modell zur atmosphärischen Korrosion des Eisens. Dieses besagt im wesentlichen, daß die der anodischen Teilreaktion der Eisenauflösung korrespondierende - wegen der elektrochemischen Natur des Vorganges notwendige - kathodische Teilreaktion nicht die gemeinhin angenommene Reduktion des Luftsauerstoffs ist, sondern die Reduktion eines höherwertigen Eisenoxides (FeOOH) zu dem einer niedrigeren Oxidationsstufe (Fe_3O_4). Das so gebildete niederwertige Oxid wird durch Luftsauerstoff wieder oxidiert. Es finden also am Eisenoxid zyklische Reduktions- und Oxidationsreaktionen statt, begleitet von einer gleichzeitig stattfindenden Eisenauflösung, die zum Verlust der metallischen Phase führen.

Aufgrund der Vielfalt der im Naturrost vorliegenden Eisenoxidphasen und der damit verbundenen komplexen Zusammenhänge beim Ablauf der atmosphärischen Korrosion wurden, um die Untersuchungen überschaubar zu gestalten, dem Naturrost angehörige reaktive Rostphasen ($\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 , Grüner Rost II) rein hergestellt und mit Hilfe elektrochemischer Messungen kombiniert mit Methoden der Phasenanalyse untersucht.

Die durchgeführten Messungen zeigen, daß zwei Oxidations- und Reduktionszyklen im EVANS'schen Sinne möglich sind. Von zentraler Bedeutung ist Grüner Rost II, eine intermediär auftretende Phase, welche sich leicht zu $\gamma\text{-FeOOH}$ oxidieren läßt. $\gamma\text{-FeOOH}$ selbst ist ebenfalls leicht zu GR II reduzierbar. Von sekundärer Bedeutung ist der zweite auftretende Zyklus der nahezu reversiblen Oxidation und Reduktion von Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhalt	Seite
<u>1. Einleitung</u>	1
<u>2. Stand der Kenntnisse</u>	2
2.1 Vorstellungen über den Mechanismus der atmosphärischen Korrosion des Eisens	2
2.2 Zusammensetzung von Rostschichten	6
2.3 Umwandlung von Eisenoxiden	7
2.3.1 Strukturelle Gesichtspunkte	7
2.3.2 Untersuchungen zu Phasenumwandlungen im Rost	8
2.4 Ziel der Arbeit und Vorgehensweise	12
<u>3. Experimentelles</u>	14
3.1 Methoden zur Analyse der Reaktionsprodukte	14
3.2 Elektrochemische Außenschaltung und Meßzelle	15
3.3 Meßelektrodenherstellung	17
3.3.1 Grüner Rost II - Abscheidung	17
3.3.2 Oxidation von Grünem Rost II zu γ -FeOOH	17
<u>4. Meßergebnisse und Diskussion</u>	20
4.1 Reduktionsuntersuchungen an γ -FeOOH	20
4.2 Untersuchungen im Potentialbereich -0,3 V $\leq$ U $\leq$ 0,8 V	25
4.2.1 Potentiokinetische Messungen	25
4.2.2 Diskussion der potentiokinetischen Messungen	28
4.2.3 Analyse des Reduktionsproduktes	29

	Seite
4.3	Untersuchungen am Grünen Rost II 36
4.3.1	Röntgenographisch 36
4.3.2	Chemisch 37
4.3.3	Elektrochemisch 38
4.3.3.1	Potentiostatisch und Potentiokinetisch 38
4.3.3.2	Galvanostatisch 43
4.3.4	Bildung von GR II aus γ -FeOOH in simulierten Porenelektrolyten 50
4.4	Untersuchungen an γ -FeOOH im Potentialbereich $-0,7 \text{ V} \leq U \leq 0,8 \text{ V}$ 52
4.4.1	Reduktionsverhalten 53
4.4.1.1	Magnetitbildung 53
4.4.1.2	Diskussion der Magnetitbildung 60
4.4.1.3	Grüner Rost II - Bildung 61
4.4.2	Oxidationsverhalten 61
4.4.2.1	Magnetit 62
4.4.2.1.1	Herstellung von Magnetitelektroden 62
4.4.2.1.2	Oxidationsverhalten an Luft 63
4.4.2.1.3	Elektrochemische Untersuchungen 64
4.4.2.2	Oxidationsverhalten an Grünen Rost II- Fe_3O_4 -Elektroden 68
4.5	Einfache Simulation des Rostens von Eisen 70
5.	<u>Zusammenfassende Darstellung der Versuchsergebnisse</u> 72

1. Einleitung

Das wohl bekannteste Beispiel für einen Korrosionsvorgang ist die Reaktion zwischen Eisen und feuchter Luft. Dabei bilden sich auf dem Metall oxidische, gemeinhin als Rost bezeichnete Korrosionsprodukte, und man nennt diesen Vorgang die atmosphärische Korrosion oder das Rosten des Eisens. Dieser für die Praxis so bedeutende Korrosionsprozeß ist aber bis heute noch nicht vollständig verstanden. Es bestehen wesentliche Unklarheiten bezüglich des Mechanismus dieses Vorganges.

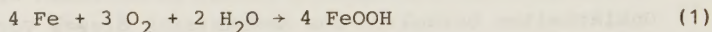
Als gesichert gilt, daß die atmosphärische Korrosion elektrochemischer Natur ist ⁽¹⁾. Somit ist das Rosten des Eisens an das Vorhandensein einer Elektrolytschicht gebunden und die Bruttoreaktion kommt durch die unabhängige Überlagerung anodischer und kathodischer Teilreaktionen zustande. Deshalb besteht Ähnlichkeit zur Korrosion in wässrigen Lösungen.

Im Gegensatz zur Korrosion im volleingetauchten Zustand ist lediglich die Elektrolytschicht sehr viel dünner ⁽²⁾. Ihre Zusammensetzung und Beständigkeit ist im wesentlichen eine Funktion klimatischer Daten. Grundsätzlich kann man jedoch die atmosphärische Korrosion als einen Spezialfall der Korrosion in wässrigen Elektrolytlösungen betrachten, und daher bieten sich für ihre Untersuchung elektrochemische Meßmethoden an.

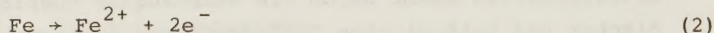
2. Stand der Kenntnisse

2.1 Vorstellungen über den Mechanismus der atmosphärischen Korrosion des Eisens

Die Reaktion von Eisen im Kontakt mit Wasser, welches gelösten Luftsauerstoff enthält, beschreibt die folgende Bruttoreaktionsgleichung:



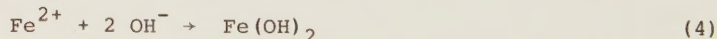
Der anodische Teilschritt im Reaktionsablauf ist die Oxidation des metallischen Eisens zu Fe^{2+} -Ionen.



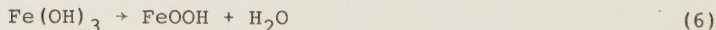
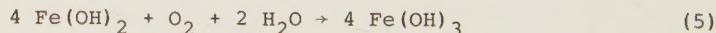
Zur Beschreibung der kathodischen Teilreaktion gibt es verschiedene Ansätze. Eine Möglichkeit ist die Reduktion des gelösten Sauerstoffs an der Metalloberfläche unter Verbrauch der nach Reaktion (2) entstehenden Elektronen.



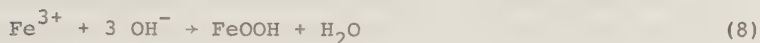
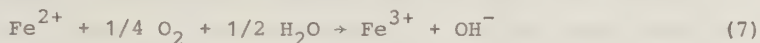
Die so gebildeten Hydroxylionen reagieren nun mit den Fe^{2+} -Ionen zu Eisen(II)hydroxid (3, 4, 5, 6).



Durch Oxidation von Fe(OH)_2 und Dehydration entsteht nach den Gleichungen (5) und (6) schließlich Rost.



Anstelle des Reaktionsablaufs nach (4), (5) und (6) ist auch die direkte Oxidation der Fe^{2+} -Ionen durch Luftsauerstoff zu Fe^{3+} -Ionen denkbar (7, 8), wobei durch nachfolgende Fällung sich wieder FeOOH bildet (Gl. 7 und 8).



Die nach den beschriebenen Gleichungen gebildete Rostschicht ist infolge der dabei auftretenden Oxidations-, Dehydrations- und Fällungsreaktionen inhomogen und hat Poren und Spalten. In diesen können die geschilderten Reaktionen weiter ablaufen, wobei ein oxidlösender Porenelektrolyt das Fortschreiten des Korrosionsvorganges sichert. Wesentlich ist, daß in jedem Fall die Diffusion des gelösten Sauerstoffs durch die Poren der Oxidschicht zur Metalloberfläche der Reduktion vorgelagert ist (Abb. 1). So erscheint es durchaus vernünftig, anzunehmen,

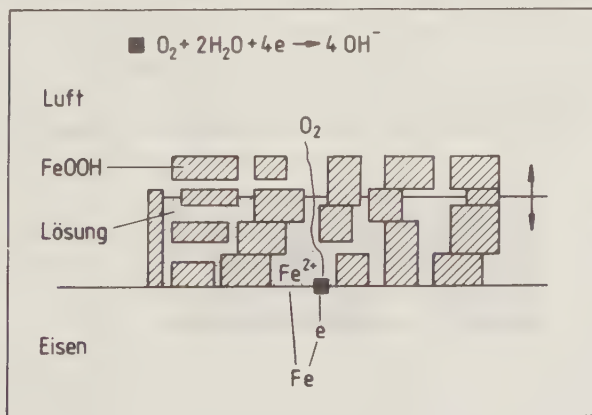


Abb. 1:

Modell der atmosphärischen Korrosion des Eisens
(nach 3, 5, 6 und 7).

daß der Transport der Sauerstoffmoleküle durch den Porenelektrolyten der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. In Zeiten hoher Befeuchtung verringert sich dann die Korrosionsgeschwindigkeit aufgrund der Vergrößerung des Diffusionsweges. Nach Meinung von KUNZE ⁽³⁾ und EVANS ⁽⁹⁾ können die oben geschilderten Reaktionsfolgen nur zu Beginn des Rostvorganges wirksam sein. KUNZE ⁽³⁾ nämlich führte elektrochemische Untersuchungen sowohl an blanken als auch an rostbedeckten Eisenelektroden in neutralen, sauerstoffhaltigen Elektrolytlösungen durch. Er berichtet, daß an blanken Eisenelektroden im Potentialbereich vor dem Einsetzen merklicher Wasserzersetzung die Sauerstoffreduktion die einzige kathodische Teilreaktion mit meßbarer Geschwindigkeit ist. An rostbedeckten Proben dagegen ist die kathodische Stromdichte im gleichen Potentialbereich größer als an blanken Proben und nicht diffusionskontrolliert. Diese Ergebnisse sind mit den bisher dargelegten Vorstellungen über den Ablauf des Rostvorganges nicht in Einklang zu bringen, lassen sich aber mit einem von EVANS ⁽⁹⁾ vorgeschlagenen Mechanismus deuten (Abb. 2). Demzufolge ist die

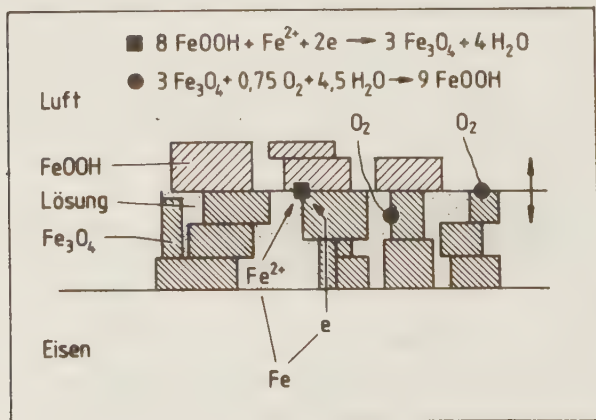
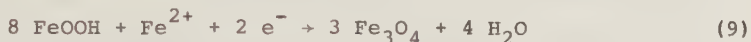


Abb. 2:

Modell des Rostvorganges nach EVANS ⁽⁹⁾

Reduktion von FeOOH, das in einem Startvorgang in der geschilderten Art auf der Eisenoberfläche gebildet wurde, die einzig stattfindende kathodische Teilreaktion. Dabei entsteht nach Gleichung (9) Magnetit.



In einer chemischen Folgereaktion wird der gebildete Magnetit durch Sauerstoff wieder zu γ -FeOOH oxidiert.



Der nach Gleichung (9) gebildete Magnetit ist gut elektronenleitend. So können anodische und kathodische Teilreaktionen räumlich getrennt von einander ablaufen. Die Diffusion des gelösten Sauerstoffs durch den Porenelektrolyten ist also nicht mehr notwendig. Daher entfällt der Teilschritt der Transportreaktion. Bemerkt sei ferner, daß nach EVANS ⁽⁹⁾ jedes während der Oxidation gebildete Fe^{2+} -Ion durch die kathodische Teilreaktion verbraucht wird. Folgereaktionen wie direkte Oxidation und Hydrolyse des Fe^{2+} -Ions sind also ausgeschlossen. Es ist aber auch möglich, die Reduktion von γ -FeOOH zu Magnetit ohne den Verbrauch von Fe^{2+} -Ionen zu formulieren. Der Magnetit kann dann wieder durch Sauerstoff zu γ -FeOOH oxidiert werden (Gleichungen 11 und 12).



Daneben kann die Oxidation der durch die anodische Teilreaktion gebildeten Fe^{2+} -Ionen z.B. zeitlich später durch Luftsauerstoff nach den Gleichungen (4, 5, 6) bzw. (7 und 8) erfolgen, so

daß auf diesem Weg ebenfalls FeOOH gebildet werden kann. Es besteht also die Möglichkeit, daß beide Mechanismen kombiniert wirksam werden.

2.2 Zusammensetzung von Rostschichten

Das Reaktionsprodukt der atmosphärischen Korrosion des Eisens, der sogenannte Rost, ist weder physikalisch noch chemisch betrachtet eine einheitliche Substanz. Er stellt vielmehr ein heterogenes Gemenge verschiedener Eisenoxide, Eisenhydroxide und Oxidhydrate dar. Zusammensetzung und Anteile der verschiedenen Phasen variieren beträchtlich mit dem umgebenden Medium (4). Die typischen kristallinen Hauptbestandteile sind nach quantitativen röntgenographischen Untersuchungen (10) $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidokrokit) und Fe_3O_4 (Magnetit). In Gegenwart von Cl^- -Ionen kann daneben auch in geringen Mengen $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganeit) auftreten (11). Nicht gesichert ist das Vorhandensein von $\delta\text{-FeOOH}$ (5, 12). Außerdem finden sich immer 20 bis 40% röntgenamorphe Anteile. Prinzipiell stellt sich aber die Frage, ob es sich dabei wirklich um neue, von den kristallinen Bestandteilen verschiedene, tatsächlich amorphe Phasen handelt, oder ob es nicht vielmehr die bereits bekannten Phasen sind, die sich aufgrund von Gitterfehlern, kleiner Kristallitgröße und eingebautem Kristallwasser röntgenamorph verhalten. In der älteren Literatur sind die Ansichten dazu stets kontrovers (10, 11, 13). Erst neuere Untersuchungen (14, 15, 16), die sich der Mößbauerspektroskopie bedienen, beseitigen diese Unklarheiten, denn damit kann der gesamte Phasenbestand, ob amorph oder kristallin, analysiert werden. Neben den drei kristallinen Hauptbestandteilen wird keine neue amorphe Phase gefunden, zusätzlich jedoch kristallines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghämīt) nachgewiesen.

Dieser Befund ist insofern nicht überraschend, als Magnetit und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nahezu identische Kristallgitter besitzen und daher durch eine röntgenographische Phasenanalyse praktisch nicht trennbar sind.

Während des Rostvorganges können auch intermediäre Phasen auftreten, die wegen ihrer hohen Reaktivität in Gegenwart von Luftsauerstoff nicht beständig und so phasenanalytisch nur schwer erfaßbar sind ^(17, 18). Ihr Auftreten wird daher meistens nur bei Untersuchungen in wässrigen, sauerstofffreien Elektrolytlösungen beobachtet ^(19, 20). Wichtige Vertreter davon sind die Grünen Roste, die in einer Arbeit über die Oxidbildungs- und Phasenumwandlungsreaktionen des Rostes von MISAWA ⁽²¹⁾ ausführlich behandelt werden. BERNAL ⁽²²⁾ und Mitarbeiter charakterisierten diesen Verbindungstyp röntgenographisch. Mittels TEM-Untersuchungen zeigte KASSIM ⁽²³⁾, daß in wässrigen, sauerstoffhaltigen Lösungen Grüner Rost die erste gebildete Phase des Rostvorganges ist und in Gegenwart von Luftsauerstoff zu $\gamma\text{-FeOOH}$ oxidiert wird. Über die Stöchiometrie der Grünen Roste liegen noch keine gesicherten Aussagen vor. So werden in der Literatur aus sulfathaltigen Lösungen gebildeter Grüner Rost allgemein mit GR II (Green Rust II), aus chloridhaltiger mit GR I (Green Rust I) bezeichnet. Ein möglicher sulfathaltiger Grüner Rost II wird mit der Formel $4 \text{Fe(OH)}_2 \cdot 2 \text{Fe(OH)}_3 \cdot \text{FeSO}_4$ beschrieben ⁽²⁴⁾.

2.3 Umwandlung von Eisenoxiden

2.3.1 Strukturelle Gesichtspunkte

Will man die bei der Reduktion und Oxidation von Eisenoxiden auftretenden Phasenumwandlungen verstehen, ist die Kenntnis des strukturellen Aufbaus der Substanzen unerläßlich. Da die Um-

wandlungen meist als Festkörperreaktionen ablaufen, geben die strukturellen Beziehungen der Phasen untereinander Hinweise darauf, ob und mit welcher Geschwindigkeit diese Reaktionen fortschreiten können. MACKAY ⁽²⁵⁾ zeigte, daß bei Eisenoxiden topotaktische Reaktionen, also Umwandlungen ohne grundsätzliche Gitterveränderungen, bevorzugt sind. Nach Übereinstimmender Meinung in der Literatur bestehen die meisten Eisenoxide aus einem starren, hexagonal oder kubisch dichtest gepacktem Sauerstoffteilgitter, in dessen Zwischenräumen Protonen und Eisenionen relativ beweglich sind (Tabelle 1). Bei einer topotaktischen Umwandlung bleibt nun das Sauerstoffteilgitter weitgehend erhalten, während das Kationenteilgitter umgebaut wird. Als Festkörperreaktionen sind nur Transformationen zwischen Substanzen mit gleichem Sauerstoffteilgitter möglich. Die Gesamtstruktur der beteiligten Phasen ist weitgehend ohne Belang. Dies sei an einem Beispiel, nämlich der Umwandlung von γ -FeOOH zu α -FeOOH, gezeigt. Beide Phasen kristallisieren bipyramidal-orthorhombisch und unterscheiden sich nur in der Raumgruppe. Eine Umsetzung findet nur über Auflösung und Wiederabscheidung statt, da γ -FeOOH ein kubisches -, α -FeOOH ein hexagonales O^{2-} -Ionenteilgitter besitzt (4, 25, 26, 27).

2.3.2 Untersuchungen zu Phasenumwandlungen im Rost

EVANS ⁽⁹⁾ führte zur Bestätigung seiner Vorstellungen über den Ablauf der atmosphärischen Korrosion des Eisens (Gleichung (2), (9) und (10)) einfache, qualitative Experimente durch. Eine mit Rost (FeOOH) bedeckte inerte Kupferelektrode und eine Eisen- elektrode waren in eine Eisensulfatlösung getaucht. Bei Kurzschluß floß ein Strom, welcher die Eisenelektrode oxidierte und die γ -FeOOH-Elektrode zu Magnetit reduzierte. Nach Beendigung des Reduktionsvorganges wurde die Magnetitelektrode außerhalb der Lösung durch Luftsauerstoff wieder zu Rost oxidiert. Der Versuchsablauf ließ sich zyklisch wiederholen.

Tabelle 1: Kristallstruktur von Eisenverbindungen

Name	Formel	Kristallsystem	Struktur des O^{2-} -Ionengitters
Eisen (II)hydroxid	$Fe(OH)_2$	hexagonal	hexagonal
Grüner Rost II	$4Fe(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3 \cdot FeSO_4$	hexagonal	hexagonal/kubisch
Lepidokrokit	$\gamma-FeOOH$	orthorhombisch	kubisch
Goethit	$\alpha-FeOOH$	orthorhombisch	hexagonal
Magnetit	Fe_3O_4	kubisch	kubisch
Maghämīt	$\gamma-Fe_2O_3$	tetragonal	kubisch

SUZUKI (17, 18) isolierte Naturrost von freibewitterten Eisenblechen und reduzierte diesen galvanostatisch. Der Reduktionsfortschritt wurde röntgenographisch verfolgt. γ -FeOOH wandelt sich demnach zu Magnetit um, während α -FeOOH unter diesen Bedingungen stabil ist. Zudem wird das Vorliegen eines nicht identifizierbaren Reduktionsprodukts mitgeteilt. Magnetit bleibt in Gegenwart von Luftsauerstoff unverändert, wogegen die genannte unbekannte Substanz oxidiert wird.

STRATMANN (19) untersuchte mittels elektrochemischer Messungen kombiniert mit verschiedenen Methoden der Phasenanalyse Rost, welcher auf ein Goldsubstrat aufgebracht war. In Übereinstimmung mit EVANS und SUZUKI kann nach seinen Messungen γ -FeOOH zu Magnetit reduziert werden. Ebenfalls wird das Auftreten einer leicht reduzierbaren und oxidierbaren, jedoch nicht zu identifizierenden Phase beobachtet. Im Gegensatz zu den EVANS'schen Vorstellungen wird Magnetit partiell zu γ -Fe₂O₃, nicht aber zu γ -FeOOH oxidiert.

KEISER (28) dagegen berichtet in seinen Untersuchungen von Rostphasen durch Raman- und Infrarotspektroskopie über die Möglichkeit der Oxidation von feuchtem Magnetit durch Luftsauerstoff zu γ -FeOOH.

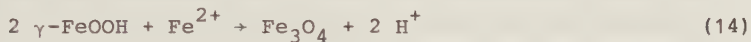
Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Passivität von Eisen führte COHEN (29) galvanostatische Reduktionsversuche an sehr dünnen γ -FeOOH-Schichten durch und fand, daß sich γ -FeOOH gemäß Gleichung (13) zu Fe²⁺-Ionen auflöst.



Die Elektrode ist jedoch auf diese Weise nicht vollständig zu reduzieren. Erklärt wird dieses Verhalten durch Adsorption von

Fe^{2+} -Ionen auf dem Oxid, welche den weiteren Reaktionsfortschritt hemmt.

FORMARO (30) bestimmte in leicht alkalischer Lösung (pH 8) die Abhängigkeit des stromlosen Potentials einer γ -FeOOH-Elektrode vom Fe^{2+} -Ionen-Gehalt der Lösung. Bei Fe^{2+} -Konzentrationen $>10^{-4}$ M/l wandelt sich die Elektrode nach folgender Gleichung in Magnetit um:



Der so gebildete Magnetit ist nicht stabil und reagiert mit Luftsauerstoff zu einer nicht näher beschriebenen Phase.

HILLER (4) berichtet, daß sich γ -FeOOH durch Alterung in die stabilere α -Modifikation umwandelt. Erhöhte Temperatur, OH^- - und Fe^{2+} -Ionen beschleunigen die Transformation (26, 27).

Eine Reihe von weiteren Arbeiten (31-37) beschäftigten sich mit den vielfältigen Phasenumwandlungen von Eisenoxiden, -hydroxiden und -oxidhydraten. Hervorzuheben sind die von MISAWA (38), der ausführlich die Thermodynamik des Systems Eisen-Wasser bei Raumtemperatur behandelt, und GRAUER (39), der, ausgehend von neueren Erkenntnissen, einen Überblick über die Reaktionsprodukte des Eisens und deren Umwandlungen in wässrigen Lösungen gibt.

Die bisherigen Ausführungen machen deutlich, daß die Vorstellungen über die Phasenumwandlungen von Eisenoxiden zur Zeit noch kein geschlossenes Bild bieten. Als gesichert ist anzunehmen, daß γ -FeOOH im Beisein anderer Rostphasen zu Magnetit reduziert werden kann. Über die Möglichkeit der Oxidation des Magnetits gehen die Meinungen in der Literatur beträchtlich auseinander. Reine, dünne γ -FeOOH-Schichten können direkt zu Fe^{2+} -Ionen reduziert werden. Die Struktur von intermediär

auftretenden Phasen ist ungeklärt, ihr Bildungsmechanismus weitgehend unverstanden. α -FeOOH war bei allen Untersuchungen stabil und ließ sich nicht reduzieren.

2.4 Ziel der Arbeit und Vorgehensweise

Bei einer kritischen Durchsicht der Literatur über die atmosphärische Korrosion des Eisens bleiben vor allem die drei folgenden Fragen offen:

- Die Reduktion von γ -FeOOH zu Magnetit scheint nach übereinstimmenden Ansichten möglich. Unklar bleibt aber der Einfluß des Fe^{2+} -Ions auf das Reaktionsgeschehen (Gleichungen 9 und 11).
- Offenbar treten intermediäre, phasenanalytisch schwer erfaßbare Reaktionsprodukte auf, deren Rolle im Hinblick auf das Gesamtgeschehen als nicht geklärt bezeichnet werden darf.
- Unterschiedliche Ansichten bestehen vor allem über die Oxidierbarkeit der gebildeten Reduktionsprodukte, welche im Zusammenhang mit dem Oxidations-Reduktions-Zyklus, den EVANS angibt, von entscheidender Bedeutung ist.

Als erfolgversprechender Weg, einen Beitrag zur Klärung dieses Fragenkomplexes zu liefern, bietet sich die elektrochemische und phasenanalytische Untersuchung isolierter Rostphasen auf einem inerten Substrat an. Auf diese Weise lassen sich unter weitgehendem Ausschluß störender Nebenreaktionen grundsätzliche Aussagen über die Reaktivität dieser Phasen treffen, und zwar in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung (Fe^{2+} -Ionenkonzentration, pH-Wert) sowie vom Elektrodenpotential. Damit kann man zumindest das Auftreten bestimmter Reaktionsschritte bei

der komplexen Bildung von Naturrost während der atmosphärischen Korrosion ausschließen oder bestätigen. Wegen seiner zentralen Stellung im Oxidations- und Reduktionsgeschehen dieses Prozesses ist dem γ -FeOOH besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

3. Experimentelles

3.1 Methoden zur Analyse der Reaktionsprodukte

Zur Aufklärung von Elektrodenprozessen ist oftmals die Analyse der Reaktionsprodukte unerlässlich. Sind, wie in dieser Arbeit, Umwandlungen kristalliner Eisenoxide zu erwarten, ist eine röntgenographische Phasenanalyse sehr gut geeignet, qualitative Informationen zum Phasenbestand zu erzielen. Durchgeführt wurden daher Diffraktometeraufnahmen, die, obwohl im Auflösungsvermögen gegenüber dem Guinier-Verfahren benachteiligt, sehr kurze Analysenzeiten gestatten, was für die Identifikation reaktiver Oxidphasen von entscheidender Bedeutung ist. Die zur Beugung verwendete Strahlung war $\text{Cr}_{K\alpha}$. Waren die Oxidkristallite sehr klein und somit röntgenamorph, wurden sie im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit Elektronenbeugung untersucht.

Weitere wichtige Aussagen kann man aus einer chemischen Analyse sowohl des Elektrolyten als auch des Reduktionsproduktes auf Eisenionen gewinnen. Magnetit (Fe_3O_4) und Maghämīt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) z.B. unterscheiden sich weder im röntgenographischen Spektrum, noch in den magnetischen Eigenschaften merklich, jedoch deutlich in ihrem Fe^{2+} -Ionengehalt. So wurde, wenn nötig, der Gesamtgehalt an Eisen und der Fe^{2+} -Ionengehalt photometrisch bestimmt. Die Fe^{2+} -Ionenbestimmung erfolgte über Bipyridin, die Menge des Gesamteisens mit Hilfe von Thioglykolsäure. Die Betrachtung der jeweiligen Phasen im Rasterelektronenmikroskop (REM) lieferte Aussagen über die Morphologie der Oxide. Eine Prüfung der Änderung anderer physikalischer Eigenschaften wie Farbe und magnetisches Verhalten gaben zusätzliche Hinweise auf Phasenumwandlungen.

3.2 Elektrochemische Außenschaltung und Meßzelle

Alle elektrochemischen Messungen erfolgten mit den üblichen Meßanordnungen. Abbildung 3 zeigt das Blockschaltbild der

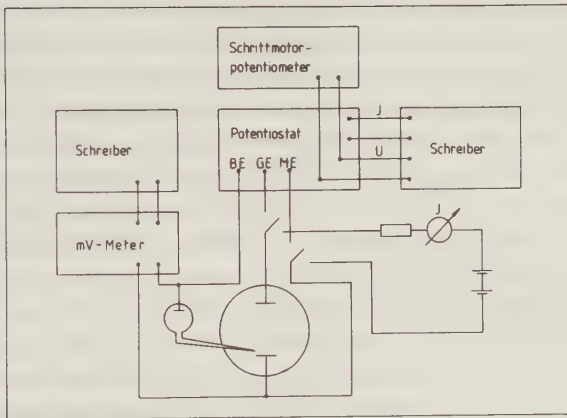


Abb. 3:

Blockschaltbild für Messungen unter potentiostatischen, potentiokinetischen und galvanostatischen Bedingungen

potentiokinetischen, potentiostatischen und galvanostatischen Außenschaltungen. Wesentlicher Bestandteil dieser Anordnungen, bei denen unter Potentialkontrolle gearbeitet werden soll, ist ein elektronischer Potentiostat. Seine Aufgabe ist es, den Zellstrom zwischen Meßelektrode und Gegenelektrode so zu steuern, daß die Differenz zwischen einer vorgegebenen Sollspannung und dem Potential der Meßelektrode minimalisiert wird.

Die Sollspannung kann zeitlich konstant (potentiostatische Messung) oder mit einem Schrittmotorpotentiometer zeitlich veränderlich (potentiokinetische Messung) vorgegeben werden. Die Vorgabe des Stromes erfolgte bei galvanostatischer Messung durch einen Stromgenerator. Die Meßwerte wurden in der üblichen Weise mit x-t- oder x-y-Schreibern registriert.

Als Meßzelle diente ein gasdicht verschließbares Glasgefäß (Abbildung 4). Der Deckel hatte vier Öffnungen mit Normschliff, durch die Meßelektrode, Stickstoffspülung und Haber-Luggin-Kapillare der Bezugselektrode eingeführt werden konnten. Durch zwei seitlich angebrachte Glasdurchführungen mit Gewinde konnte mit Hilfe von Tefloneinsätzen eine Einstabmeßkette zur pH-Messung und die Verbindung mit dem separaten Gefäß der Gegenelektrode befestigt und abgedichtet werden. Die Platingegenelektrode war durch eine Fritte vom Hauptelektrolyten abgetrennt. Die Sauerstofffreiheit des Elektrolyten war durch permanente Stickstoffspülung gewährleistet. Nach jeder Messung wurde die gesamte Meßzelle mit Salzsäure gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser gründlich gespült. Als Bezugselektroden dienten gesättigte Quecksilbersulfatelektroden, deren Potential $+0,656$ V gegen die Normalwasserstoffelektrode ist. Alle Elektrodenpotentiale werden auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode bezogen angegeben. Die Elektrolytlösungen wurden mit bidestilliertem Wasser und analysenreinen Substanzen hergestellt.

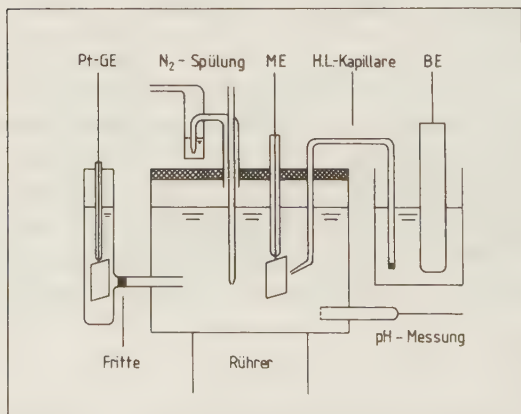


Abb. 4:
Elektrochemische
Meßzelle

3.3 Meßelektrodenherstellung

Ziel der Probenpräparation war die Abscheidung von γ -FeOOH-Schichten auf ein inertes Goldblech. Nach eigenen Versuchen ist es nicht möglich, aus einem Fe^{2+} -ionenhaltigen Elektrolyten direkt γ -FeOOH anodisch abzuscheiden. Kontrolliert kann jedoch Grüner Rost II (GR II) abgeschieden werden, der sich problemlos zu γ -FeOOH oxidieren läßt. Die Herstellung von reinen γ -FeOOH-Elektroden ist somit ein zweistufiger Prozeß, nämlich die Abscheidung von GR II aus einer Fe^{2+} -ionenhaltigen Lösung und dessen Oxidation durch Sauerstoff.

3.3.1 Grüner Rost II-Abscheidung

Grundelektrolyt war eine 0,15 N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung, der nach Entfernung des gelösten Sauerstoffs durch Stickstoffspülung $2,5 \cdot 10^{-2}$ M/l $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt wurde. Die Einstellung des pH-Wertes von 8 erfolgte durch Zugabe von konzentrierter ammoniakalischer Lösung. Der Aufbau der Abscheidzelle war identisch mit der in 3.2 beschriebenen Meßzelle. Die Abscheidung erfolgte potentiostatisch kontrolliert bei einem Potential von -0,14 V auf ein Goldblech, dessen Abmaße $15 \cdot 40 \cdot 0,5$ mm betragen. Ein in den Stromkreis nach der Gegenelektrode geschaltetes Coulometer ermittelte die geflossene Ladung, die immer konstant $3 \cdot 10^{-3}$ Cb/mm² war. Dies gewährleistete eine gleichmäßige Dicke der abgeschiedenen Schichten. Nach beendeter Abscheidung wurde die Elektrode mit destilliertem Wasser gespült und oxidiert.

3.3.2 Oxidation von Grünem Rost II zu γ -FeOOH

Die Oxidation von Grünem Rost II (GR II) kann sowohl elektrochemisch als auch außenstromlos durch Spülen der Elektrolytlösung mit reinem Sauerstoff durchgeführt werden. In Abbildung 5 sind die dazugehörigen typischen Potentialzeitkurven zu sehen. Die unterbrochene Kurve zeigt den Verlauf des Potentials der durch Sauerstoff oxidierten Elektrode mit der Zeit, außen-

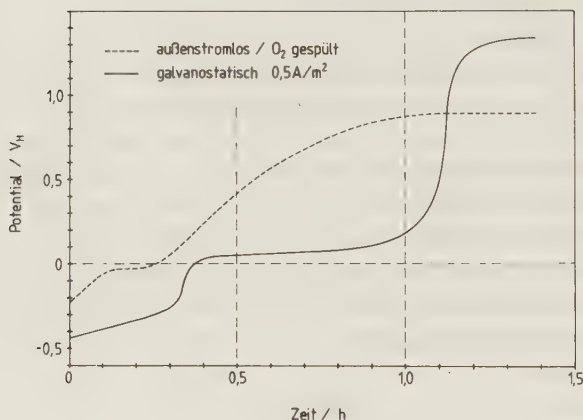


Abb. 5:

Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials bei der Oxidation von Grünem Rost II in 0,1 M Na_2SO_4

stromlos gemessen, die durchgezogene Kurve die bei galvanostatischer Versuchsführung ermittelten Meßwerte. Gemeinsam ist beiden Kurven ein Plateau im gleichen Potentialbereich bei ca. 0 V, bei dem die Umwandlung GR II zu $\gamma\text{-FeOOH}$ stattfindet. Ergebnis beider Oxidationsversuche ist eine auf dem Goldsubstrat festhaftende $\gamma\text{-FeOOH}$ -Schicht. Das Beugungsdiagramm der Röntgenanalyse zeigt nur $\gamma\text{-FeOOH}$ - und Goldreflexe. Die durch metallographische Querschliffe ermittelte Dicke ist im Mittel 40 μm . Die Farbe der Kristallite ist orangegelb, und sie besitzen nach REM-Aufnahmen die Form dünner, manchmal rosettenförmig angeordneter Täfelchen (Abbildung 6). Daraus ergibt sich eine sehr große wahre Oberfläche, die aber nicht bestimmt wurde. Der Fe^{2+} -Ionengehalt der Schicht liegt unter der Nachweisgrenze der in Kapitel 3.1 mitgeteilten Analysenmethode, der SO_4^{2-} -Ionennachweis, der mittels BaCl_2 -Fällung ($c_{\text{SO}_4^{2-}} \leq 1,03 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$) durchgeführt wurde, war negativ.

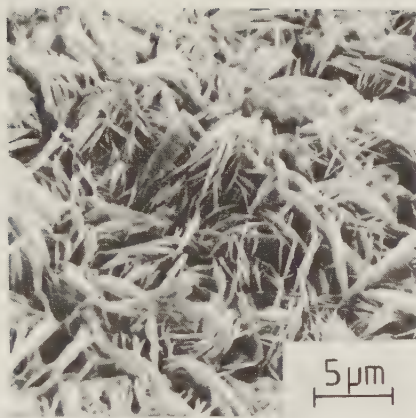


Abb. 6:

REM-Aufnahme von γ -FeOOH

Die durch reinen Sauerstoff oxidierten Proben sind im Unterschied zu den elektrochemisch erzeugten sehr gut kristallisiert und liefern bei der röntgenographischen Analyse scharfe Reflexe. Somit wurden γ -FeOOH-Elektroden im weiteren anschließend auf diese Art hergestellt.

4. Meßergebnisse und Diskussion

4.1 Reduktionsuntersuchungen an γ -FeOOH

Unmittelbar nach der Oxidation wurde die γ -FeOOH-Elektrode in die Meßzelle eingebracht und das Ruhepotential gemessen. Abbildung 7 zeigt den typischen Ruhepotential-Zeitverlauf einer

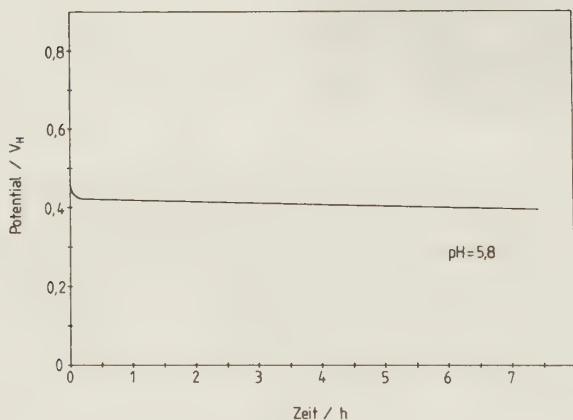


Abb. 7:

Zeitlicher Verlauf des Ruhepotentials von γ -FeOOH in 0,1 M Na_2SO_4

γ -FeOOH-Elektrode in sauerstofffreier 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung. Bereits nach kurzer Dauer stellt sich ein praktisch zeitunabhängiges Potential von ungefähr 0,4 V ein, welches von Elektrode zu Elektrode um $\pm 0,05$ V schwankte.

Vom jeweiligen Ruhepotential aus wurden die Elektroden, falls nicht anders beschrieben, potentiostatisch auf 0,8 V polariert, um für alle Messungen den gleichen Ausgangszustand zu erzielen. Bei diesem Potential finden weder am Goldsubstrat noch am γ -FeOOH meßbare Elektrodenreaktionen statt. Geprüft ist dieser Sachverhalt unter anderem auch durch einen einmonatigen Dauerpolarisationsversuch bei diesem Potential, nach dessen Beendigung keine Änderungen im Phasenbestand der γ -FeOOH-Schicht feststellbar waren.

Um einen Überblick über das Elektrodenverhalten zu gewinnen, erfolgten potentiokinetische Messungen mit unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten (Abbildung 8). Diese vom

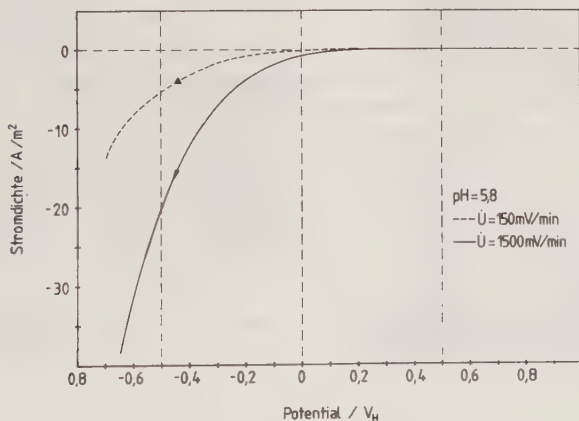


Abb. 8:

Potentiokinetische Reduktionskurven von
 γ -FeOOH in 0,1 M Na_2SO_4

gewählten Ausgangspotential von 0,8 V in kathodischer Richtung durchlaufenen Summenstromdichtepotentialkurven fallen monoton mit zunehmender negativer Polarisierung. Keine auf einen mehrstufigen Elektrodenprozeß hinweisende Strukturierung ist zu erkennen. Wurde das Potential negativer als -0,4 V, verfärbten sich die Elektroden dunkel. Der pH-Wert des Hauptelektrolyten stieg von 5,8 auf 7,5. Polarisationsende war -0,7 V. Ab diesem Potential überlagert sich nun störend die merklich ablaufende Wasserzersetzung, die sich durch deutlich sichtbare Gasentwicklung bemerkbar macht. Einen tieferen Einblick in das Elektrodenverhalten gewähren potentiostatische Halteversuche mit nachfolgender röntgenographischer Phasenanalyse. Für jede dieser Messungen wurde eine neue Elektrode und frischer Elektrolyt verwendet. In Tabelle 2 sind die Resultate dieser Untersuchungen

Tabelle 2:

Ergebnis der potentiostatischen Halteversuche mit nachfolgender röntgenographischer Phasenanalyse (RA)

Potential U in V _H	0,1	0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5	-0,6	-0,7
RA sofort (t ≤ 0,25 h.)	○	○	○	○	○	□ Δ	□ Δ	□ Δ	□ Δ
RA später (t = 24 h)	○	○	○	○	○	□ ○	□ ○	□ ○	□ ○

Zeichenerklärung: ○ γ-FeOOH

□ Fe₃O₄

Δ unbekannte
Phase

RA

RA

visuelle Analyse

aufgeführt. Von 0,1 V bis -0,3 V sind zwar, wie bei den potentiokinetisch durchgeführten Reduktionsuntersuchungen, merkliche Reduktionsströme zu verzeichnen, jedoch ist eine Phasenänderung weder visuell noch röntgenographisch festzustellen. Bei Potentialen $\leq -0,4$ V bildet sich Magnetit und eine sehr schnell mit Luftsauerstoff reagierende Phase. Weiterhin sind im Elektrolyten Spuren von Fe^{2+} -Ionen zu finden. Die Umwandlung zu Magnetit ist leicht an einer Farbänderung der ursprünglichen $\gamma\text{-FeOOH}$ -Elektrode von orangegelb nach schwarz zu erkennen. Außerdem ist der entstandene Magnetit ferromagnetisch und besitzt nach REM- und TEM-Untersuchungen - wie erwartet - eine kubische Kristallgestalt (Abbildungen 9 und 10).

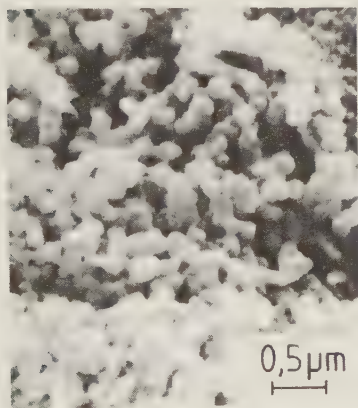


Abb. 9:

REM-Aufnahme von Magnetit

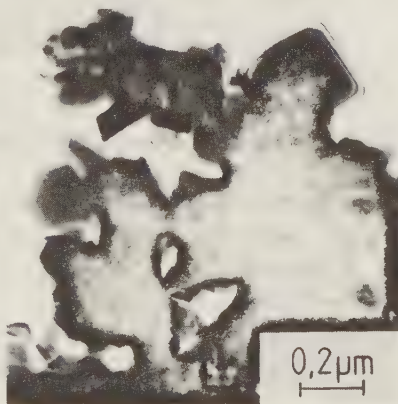


Abb. 10:

TEM-Aufnahme von Magnetit

Das zweite, dunkelgrüne, durch bloßen Augenschein schwer vom schwarzen Magnetit zu unterscheidende Reduktionsprodukt ist röntgenographisch sehr schwer bzw. nicht nachzuweisen, da es sich in Gegenwart von Luftsauerstoff schnell zu $\gamma\text{-FeOOH}$ auf-

oxidiert. Dies zeigen auch REM-Untersuchungen, die die typische Morphologie von γ -FeOOH-Kristallen enthüllen (Abbildung 11).

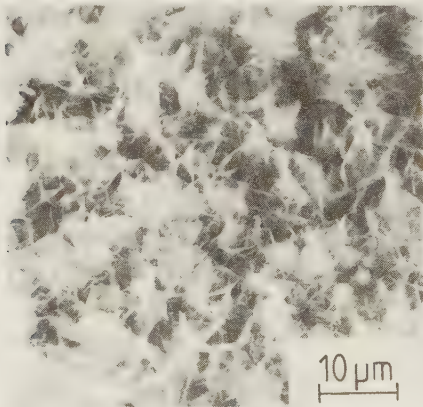


Abb. 11:

REM-Aufnahme des Oxidationsproduktes

Magnetit verändert sich in Gegenwart von Luftsauerstoff weder visuell noch röntgenographisch merklich. Die Anteile, in denen die beiden Phasen nach der Reduktion von γ -FeOOH vorliegen, variieren von Versuch zu Versuch beträchtlich. Dies gilt auch bei wiederholten Messungen unter gleichen Bedingungen. Es besteht jedoch die Tendenz der bevorzugten Magnetitbildung bei positiveren Potentialen ($-0,4 \text{ V} \leq U \leq -0,5 \text{ V}$), wogegen bei negativeren Potentialen ($U < -0,5 \text{ V}$) die beiden Phasen anteilmäßig ohne erkennbaren Potentialeinfluß nebeneinander auftreten.

Nach dem Einsetzen der Magnetitbildung ab $-0,4 \text{ V}$ laufen an der Elektrode also mindestens zwei Reaktionen gleichzeitig ab. Um zu klären, ob das neben Magnetit gebildete Reduktionsprodukt schon bis $-0,3 \text{ V}$ entsteht, wurde zunächst dieser Potentialbereich eingehend untersucht.

4.2 Untersuchungen im Potentialbereich $-0,3 \text{ V} \leq U \leq 0,8 \text{ V}$

4.2.1 Potentiokinetische Messungen

In Abbildung 12 sind potentiokinetische Reduktions- und Oxidationskurven in $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten dargestellt. Ausgehend von $0,8 \text{ V}$ erfolgte die Polarisation in die negative Richtung, wobei bis $0,2 \text{ V}$ keine merklichen kathodischen Stromdichten auftreten. Ab diesem Potentialwert vergrößert sich die kathodische Stromdichte stetig. Unmittelbar nach der Umkehr der Polarisationsrichtung bei $-0,3 \text{ V}$ verzeichnet man beträchtliche anodische Stromdichten, die ein Maximum bei $-0,1 \text{ V}$ erreichen und nach diesem kontinuierlich kleiner werden. Erfolgt die Potentialumkehr bei positiveren Potentialen ist ein analoges Elektrodenverhalten zu beobachten (Abbildung 13). Bemerkenswert

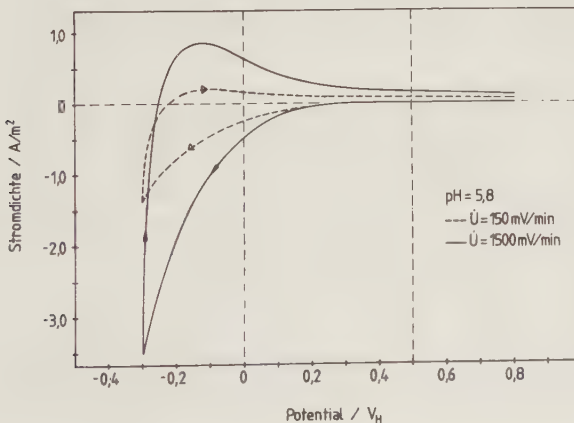


Abb. 12:

Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven von $\gamma\text{-FeOOH}$ in $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Einfluß der Potentialvorschubgeschwindigkeit $\dot{U}$.

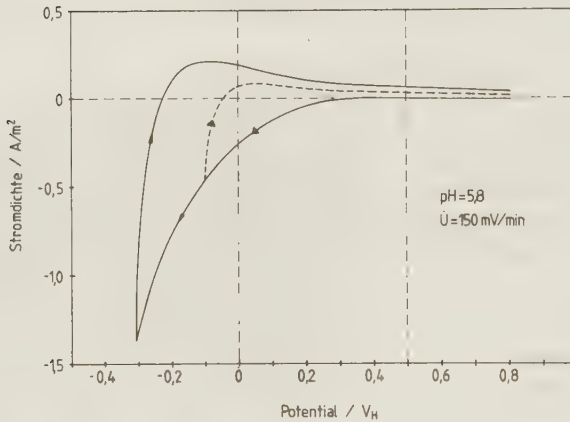


Abb. 13:

Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven von γ -FeOOH in 0,1 M Na₂SO₄. Einfluß des Umkehrpotentials.

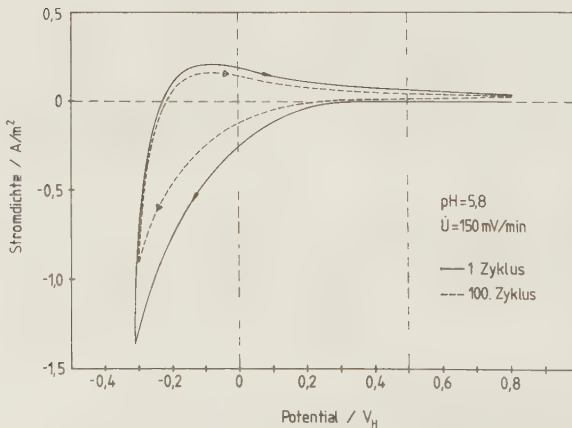


Abb. 14:

Stromdichtepotentialkurven von γ -FeOOH in 0,1 M Na₂SO₄ bei zyklischer, potentiokinetischer Polarisation.

ist weiterhin, daß der Reduktions- und Oxidationszyklus nahezu stationär ist. Auch nach einhundert durchfahrenen Zyklen ist das Elektrodenverhalten praktisch unverändert (Abbildung 14). Die umgesetzten Ladungsmengen Q^+ und Q^- sind ab dem vierten Zyklus dem Betrage nach etwa gleich groß. Wie bei den geschilderten potentiokinetischen Messungen ist auch nach einem potentiostatischen Dauerpolarisationsversuch bei $-0,3$ V der Phasenbestand anscheinend unverändert, der Elektrolyt Fe^{2+} -Ionen frei und der pH-Wert konstant. Gibt man der Lösung einen Fe^{2+} -ionenspezifischen Komplexbildner ($3 \cdot 10^{-2}$ M/l Bipyridin) zu, so wird das Elektrodenverhalten wesentlich verändert (Abbildung 15). Der kathodische Ast der Stromdichtepotential-

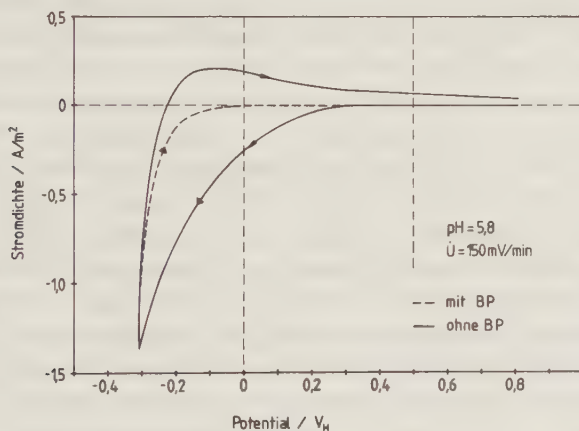


Abb. 15:

Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven von γ -FeOOH in $0,1$ M Na_2SO_4 mit und ohne Zusatz von $3 \cdot 10^{-2}$ M/l Bipyridin (BP).

kurve bleibt gleich. Der Reduktionsvorgang ist jedoch mit der Ausbildung roter Schlieren verbunden, was die Anwesenheit des Fe^{2+} -Komplexes kennzeichnet. Nach der Potentialumkehr treten im Gegensatz zur nicht komplexierenden Lösung keine anodischen Stromdichten auf.

4.2.2 Diskussion der potentiokinetischen Messungen

Die durch Reduktion bis $-0,3$ V gebildete Phase ist, wie erwähnt, röntgenographisch nicht nachweisbar. Das bedeutet, daß sie entweder röntgenamorph ist oder in nicht nachweisbaren Anteilen gegenüber der Ausgangsphase γ -FeOOH vorliegt. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß γ -FeOOH nach dem Umschalten der Polarisationsrichtung erneut wieder entsteht. Nach den Abbildungen 12, 13 und 14 ist das Reduktionsprodukt auch offensichtlich sehr leicht zu oxidieren, wobei zunächst überrascht, daß merkliche anodische Stromdichten unmittelbar nach der Umkehr der Polarisationsrichtung auftreten. Dieser Befund kann durch eine immer in Gleichgewichtsnähe ablaufende Elektrodenreaktion gedeutet werden. Ein derartiger Reaktionsablauf ist nur möglich, wenn das Gleichgewichtspotential während der Reaktion der Polarisationsrichtung folgt. Da durch Zugabe des Komplexbildners das Reduktionsprodukt vollständig abgebunden wird, besteht es entweder aus Fe^{2+} -Ionen oder einer Phase, die Fe^{2+} -Ionen enthält und die sich unter Komplexbildung auflöst. Nun sind im Elektrolyten nach der Reduktion keine freien Fe^{2+} -Ionen nachweisbar. Es ist daher zu vermuten, daß das Reduktionsprodukt aus einer festen, Fe^{2+} -Ionen enthaltenden Phase besteht. Daneben könnten die Fe^{2+} -Ionen auch an der sehr großen Oxidoberfläche adsorbtiv gebunden und somit in hohem Grade unbeweglich sein. Als mögliche Reduktionsprodukte kommen deshalb nur Magnetit, Eisen(II)hydroxid, Grüne Roste und Fe^{2+} -Ionen in Betracht. In den nun folgenden Überlegungen werden anhand thermodynamischer Daten und elektrochemischer Messungen die Bildungsmöglichkeiten der oben genannten Phasen aus γ -FeOOH analysiert und diskutiert.

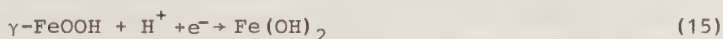
4.2.3 Analyse des Reduktionsproduktes

Magnetitbildung

Die Bildung von Magnetit aus γ -FeOOH ist im interessierenden Potentialbereich nach verschiedenen Mechanismen möglich. Nach noch zu beschreibenden Untersuchungen ist ein aus γ -FeOOH, wenn auch bei negativeren Potentialen gebildeter Magnetit, in Gegenwart des Fe^{2+} -Ionen spezifischen Komplexbildners Bipyridin stabil. Eine Magnetitbildung ist somit äußerst unwahrscheinlich.

Eisen(II)hydroxidbildung

Die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung aus γ -FeOOH wird durch die nachfolgende Gleichung beschrieben:

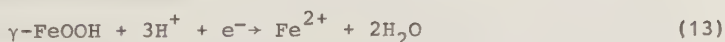


$$E = 0,247 - 0,059 \text{ pH}$$

Für pH 5,8 errechnet sich ein Gleichgewichtspotential von -0,095 V. γ -FeOOH ist bis zu diesem Potential die stabile Phase. Somit ist die $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -Bildung zumindest zu Beginn der Reduktion von γ -FeOOH thermodynamisch ausgeschlossen. Auch aufgrund der unterschiedlichen O^{2-} -Ionenteilgitter (Tabelle 1) ist die Umwandlung ziemlich unwahrscheinlich.

Fe^{2+} -Ionenbildung

Die Reduktion von γ -FeOOH zu Fe^{2+} -Ionen ist nach COHEN gemäß Gleichung (13) möglich



$$E = 0,919 - 0,178 \text{ pH} - 0,059 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

Unter Annahme einer freien Fe^{2+} -Ionenkonzentration von 10^{-6} M/l in der Elektrolytlösung und einem pH-Wert von 5,8 errechnet sich ein Gleichgewichtspotentialwert von 0,230 V. Danach ist die Fe^{2+} -Ionenbildung im interessierenden Potentialbereich thermodynamisch möglich. Führt man diese Überlegung weiter, so werden, wenn die COHEN-Reaktion abläuft, pro Formelumsatz 3 Mol H^+ -Ionen aus der Lösung verbraucht. Daher entstünde in den Poren der γ -FeOOH-Elektrode aufgrund der sicherlich anzunehmenden Transporthemmung eine alkalische Lösung. Aus diesem Grund verschiebt sich während der Reduktion das Gleichgewichtspotential der COHEN-Reaktion zu negativeren Werten. Nach der Potentialumkehr ist es denkbar, daß die wohl adsorptiv gebundenen Fe^{2+} -Ionen - in der Hauptlösung sind ja wie beschrieben keine Fe^{2+} -Ionen nachzuweisen - quantitativ unter Freisetzung der verbrauchten H^+ -Ionen zu γ -FeOOH oxidiert werden und somit der ursprüngliche Elektrolyt- und Elektrodenzustand wieder erreicht wird. Die geforderte Reversibilität, die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials vom Reaktionsfortschritt und die daraus resultierende ständige Gleichgewichtsnähe des Reaktionsablaufs wären nach der COHEN-Reaktion theoretisch gegeben. Soll nun die COHEN-Reaktion in der geschilderten Art ablaufen, muß bei Messung in einer Pufferlösung, die die Ausbildung eines Porenelektrolyten verhindert, das Gleichgewichtspotential während der Reaktion nahezu unverändert bleiben.

Abbildung 16 zeigt dazu zyklisch aufgenommene Summenstromdichtepotentialkurven in Kaliumhydrogenphthalatpufferlösung und in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung, beide mit pH 5,8. Die in der ungepufferten Lösung aufgenommene Kurve besitzt die bereits früher beschriebene Gestalt, während die in der gepufferten Lösung ein vollkommen verändertes Elektrodenverhalten anzeigt. Deutlich ausgeprägt ist ein im 1. Zyklus auftretender kathodischer

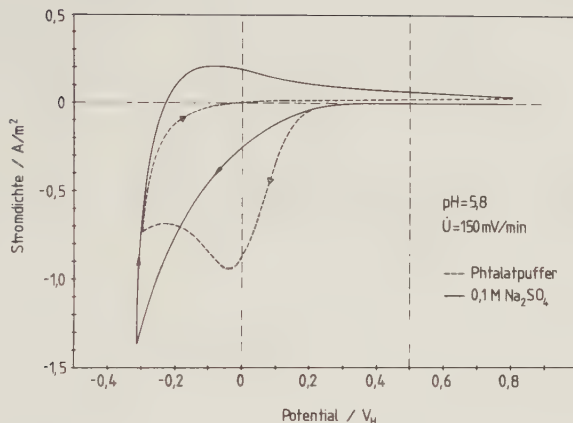


Abb. 16:

Vergleich der Stromdichtepotentialkurven von γ -FeOOH in 0,1 M Na₂SO₄ und in Phthalatpuffer

Peak bei -0,04 V, der im 2. Zyklus sehr viel kleiner ist und in allen weiteren nicht mehr auftritt (Abbildung 17). Kein, einer Oxidationsreaktionsreaktion zugehöriger anodischer Peak ist zu erkennen. Ab dem 3. Zyklus ist das Elektrodenverhalten stationär und es finden keine Elektrodenreaktionen mit meßbarer Geschwindigkeit mehr statt. Erniedrigt man den pH-Wert der gepufferten Elektrolytlösung, so sollte die Reaktion, nach Gleichung (13) bei positiveren Potentialen beginnen und wegen des höheren H⁺-Ionen-Angebotes die Reaktionsstromdichte sich vergrößern. In der Abbildung 18 oben

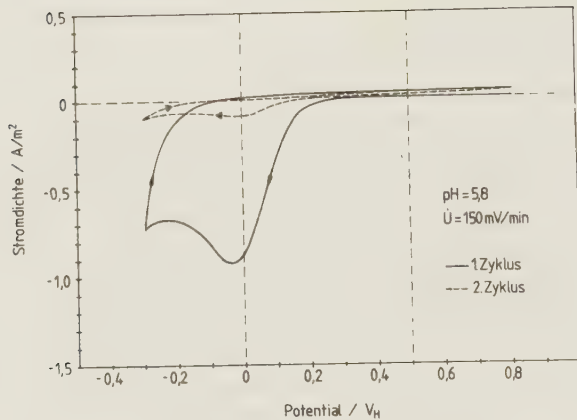


Abb. 17:

Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven von γ -FeOOH in Phtalatpuffer. 1. und 2. Zyklus

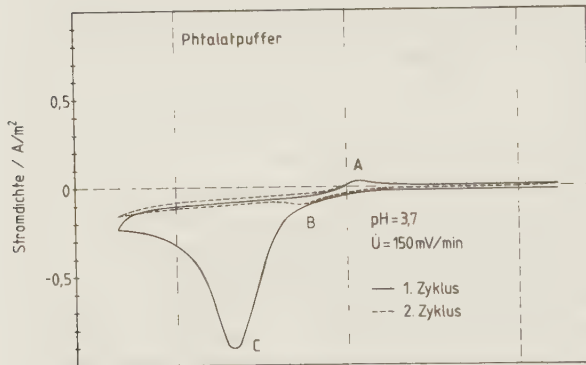
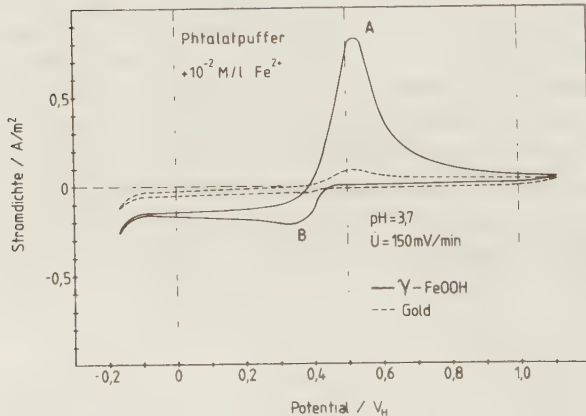


Abb. 18:

Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven von γ -FeOOH und Gold in Phtalatpuffer mit und ohne Zusatz von 10^{-2} M/l Fe^{2+}



sind die zyklischen Summenstromdichtepotentialkurven in Kaliumhydrogenphthalatpufferlösung mit $\text{pH} = 3,7$ dargestellt. Wiederum ist im 1. Zyklus ein ausgeprägter kathodischer Peak C in Einklang mit Gleichung (13) bei einem um ca. 0,2 V positiveren Peakpotential gegenüber pH 5,8 zu erkennen, jedoch tritt im Rücklauf ein kleiner anodischer Peak A bei 0,520 V auf. Im zweiten Durchgang ist der kathodische Peak C vollständig verschwunden, dagegen ist ein schwacher kathodischer Peak B bei +0,38 V zu sehen, während der anodische Peak A unverändert bleibt. Nach dem 2. Zyklus verändert sich der Kurvenverlauf nicht mehr. Durch Zugabe von 10^{-2} M/l Fe^{2+} -Ionen zur Pufferlösung werden die Peakstromdichten von A und B erhöht (Abbildung 18 unten). Ersetzt man in der gleichen Lösung die $\gamma\text{-FeOOH}$ -Elektrode durch eine Gold-elektrode mit der selben geometrischen Oberfläche, treten die Peakpotentiale an unveränderter Stelle wieder auf, die Peakstromdichten verringern sich jedoch. Deutlich sichtbar zeigen dies Messungen bei erhöhter Potentialvorschubgeschwindigkeit von 1500 mV/min (Abbildung 19).

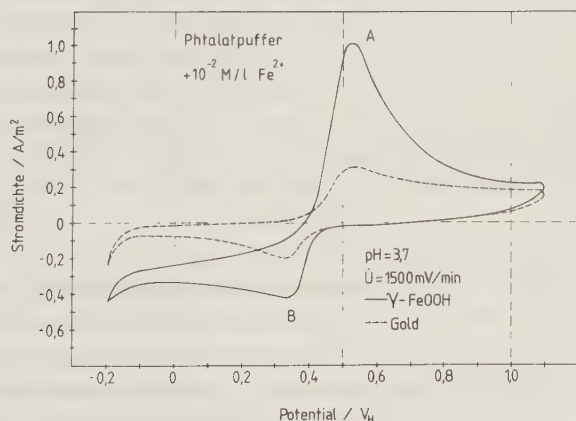
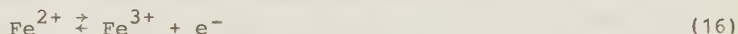


Abb. 19:
Potentiokinetische
Stromdichtepoten-
tialkurven von
 $\gamma\text{-FeOOH}$ und Gold
in Phthalatpuffer
mit 10^{-2} M/l
 Fe^{2+} bei erhöhter
Potentialvor-
schubgeschwin-
digkeit

Insgesamt lassen die in diesem Abschnitt geschilderten Messungen in den Pufferlösungen die folgende Deutung zu:

Der im 1. Zyklus gemessene kathodische Peak C kennzeichnet die Reduktion von γ -FeOOH gemäß COHEN zu Fe^{2+} -Ionen. Diese diffundieren zum größeren Teil in den Hauptelektrolyten, ein Rest verbleibt entweder in den Poren gelöst oder adsorptiv gebunden an der Elektrodenoberfläche. Die in Elektrodennähe befindlichen Fe^{2+} -Ionen werden beim Durchfahren des anodischen Kurvenastes gemäß Gleichung (16) zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert.



Diese Reaktion kommt im positiven Stromdichtepeak A zum Ausdruck. Die dabei umgesetzte Ladung ist aufgrund des Fe^{2+} -Ionenverlustes in den Hauptelektrolyten wesentlich kleiner als die Reduktionsladung bei Peak C. Eine Oxidation von Fe^{2+} -Ionen zu γ -FeOOH findet offensichtlich nicht statt. Im nachfolgenden 2. Zyklus dient die γ -FeOOH-Elektrode nur noch zum Elektronenaustausch für das Redoxpaar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ähnlich der Goldelektrode. Eine weitere Reduktion von γ -FeOOH ist aus ungeklärten Gründen offenbar nicht möglich. In einer älteren Untersuchung stellte auch COHEN (29) in Einklang mit diesem Ergebnis fest, daß γ -FeOOH nur teilweise zu Fe^{2+} -Ionen aufgelöst werden kann.

Mit Hilfe dieser Resultate läßt sich nun das Elektrodenverhalten in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung beschreiben:

Zu Beginn der Reduktion erfolgt wie in der Pufferlösung die Auflösung zu Fe^{2+} -Ionen. Mit zunehmend negativer Polarisierung überlagert sich eine zweite, unbekannte Reduktionsreaktion. Würde allein die COHEN-Reaktion ablaufen, so müßte aufgrund der H^+ -Ionenverarmung in den Poren, die Reaktionsstromdichte nach Gleichung (13) in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung kleiner sein als

die in Phtalatpufferlösung. Im Gegensatz dazu findet man jedoch bei Potentialen $U < -0,2$ V größere Reduktionsstromdichten (Abbildung 16). Dieser Befund kann nur, wie postuliert, durch eine zusätzlich ablaufende Reaktion gedeutet werden. Das belegen auch die Oxidationskurven. In gepufferter Lösung findet keine Oxidation von Fe^{2+} -Ionen zu $\gamma\text{-FeOOH}$ statt, was auch in gleichem Maße für die $0,1$ M Na_2SO_4 -Lösung gilt. Die merklichen anodischen Stromdichten resultieren somit aus der Oxidation des zuvor aus $\gamma\text{-FeOOH}$ gebildeten, unbekannten Reduktionsproduktes, das nach den Darlegungen des Kap. 4.2.2 vermutlich Grüner Rost ist.

Grüner-Rost-Bildung

Von den Grünen Rosten liegen noch zu wenige, außerdem unsichere thermodynamische Daten vor, als daß damit quantitative Aussagen über ihre Stabilitätsbereiche getroffen werden könnten. Da jedoch nach den bisher durchgeführten Untersuchungen die Bildung von Magnetit und Eisen(II)hydroxid weitgehend auszuschließen ist, und $\gamma\text{-FeOOH}$ nur zu Anfang des Reaktionsprozesses zu Fe^{2+} -Ionen reduziert wird, kann nach den in diesem Kapitel durchgeführten Betrachtungen im hier interessierenden Potentialbereich nur die Bildung von Grünem Rost aus $\gamma\text{-FeOOH}$ und dessen nahezu reversible Oxidation die bestimmende Elektrodenreaktion sein. Um diese Hypothese zu prüfen, sind Untersuchungen notwendig, die sich eingehend mit den chemischen und elektrochemischen Eigenschaften von Grünen Rosten befassen und insbesondere prüfen, ob

- $\gamma\text{-FeOOH}$ leicht zu grünem Rost reduziert werden kann und diese Reaktion die geforderte Gleichgewichtsnähe des Reaktionsablaufs gestattet.
- Grüner Rost gegenüber dem Fe^{2+} -ionenspezifischen Komplexbildner Bipyridin nicht beständig ist.

4.3 Untersuchungen am Grünen Rost II

Grüne Roste sind nach den Ausführungen des letzten Kapitels mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Reduktionsprodukt von γ -FeOOH und können somit den Ablauf der atmosphärischen Korrosion entscheidend beeinflussen. Einer ihrer Vertreter, nämlich GR II, kann nach Kapitel 3.3.1 durch potentiostatische Oxidation aus Fe^{2+} -Lösungen rein hergestellt werden. Er wurde nun röntgenographisch, chemisch und elektrochemisch im Hinblick auf die, in Kapitel 4.2.2 aufgeworfenen Fragen untersucht.

4.3.1 Röntgenographisch

GR II wurde von BERNAL ⁽²²⁾ erstmals röntgenographisch charakterisiert und besitzt nach diesen Untersuchungen ein hexagonales Kristallgitter. Die Sauerstoffionen in diesem Gitter sind schichtweise angeordnet, und zwar derart, daß hexagonale und kubische Kugelpackungen auftreten. Deshalb läßt sich vermutlich GR II leicht aus Eisen(II)hydroxid bilden (hexagonales Sauerstoffteilgitter) und zu γ -FeOOH oxidieren (kubisches Sauerstoffteilgitter). Der nach Kapitel 3.3.1 hergestellte und für die folgenden Untersuchungen benutzte GR II hat nach eigenen röntgenographischen Beugungsuntersuchungen die von BERNAL angegebenen Gitterdaten. An dieser Stelle sei noch vermerkt, daß Röntgenuntersuchungen an GR II einerseits sehr schnell ($t < 15$ min), andererseits an hinreichend dicken Schichten (ca. 40 μm) stattfinden müssen. Sind nicht beide Bedingungen erfüllt, erfolgt in Gegenwart von Luftsauerstoff rasch die Umsetzung zu γ -FeOOH.

4.3.2 Chemisch

Gegensätzlich sind in der Literatur die Vorstellungen über $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - und Sulfatgehalt von GR II. So besitzt nach BERNAL ⁽²²⁾ GR II ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 0,5, entsprechend dem von Magnetit, wogegen MISAWA ⁽²¹⁾ einen Wert von 1 und DETOURNAY ⁽²⁴⁾ einen von 2,5 angeben. Unklarheit herrscht auch darüber, ob Sulfationen die Bildung von GR II nur erleichtert, oder ob sie ein stöchiometrischer Bestandteil sind. Der potentiokinetisch auf ein Goldblech abgeschiedene GR II wurde folgendermaßen analysiert:

Nach der Abscheidung wurde die GR II-Elektrode in einem separaten, gasdichten Glasgefäß, das mit sauerstofffreiem, destilliertem Wasser gefüllt war, zwölf Stunden gewässert, um den in den Poren und Spalten festgehaltenen Abscheideelektrolyten weitgehend zu entfernen. Da GR II, wie aus Kapitel 3.3.2 bekannt, sehr schnell zu $\gamma\text{-FeOOH}$ oxidieren kann, wurde bei allen Untersuchungen unter Sauerstoffausschluß gearbeitet. Die chemische Analyse der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen erfolgte mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Methode.

Das Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im GR II ist nach der durchgeführten Analyse trotz gleicher Vorbehandlung der Elektroden nicht konstant und variiert zwischen 1,6 und 3,5 .

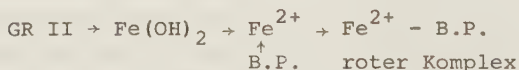
Der gemittelte Wert aus den eigenen Untersuchungen ist zum Vergleich mit denen anderer Autoren in Tabelle 3 zusammenge-

Tabelle 3:

Vergleich des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Gehaltes von GR II

	MACKAY	MISAWA	DETOURNAY	EIGENE ANALYSE
$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$	0,5	1	2,5	2,6

stellt und stimmt gut mit denen von DETOURNAY überein. Sulfationen wurden mit BaCl_2 in einer Konzentration von $c_{\text{SO}_4} \leq 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$ nachgewiesen. Ob es sich tatsächlich um einen stöchiometrischen Bestandteil des GR II handelt oder eher um verbliebene Sulfateinschlüsse aus dem Herstellungsprozeß der Elektroden kann nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden. Wichtig ist weiterhin die Frage der Stabilität von GR II gegenüber Bipyridin. So wurde GR II in eine $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ Bipyridin-Lösung getaucht. In dieser löst sich GR II schnell, wobei die Auflösung von roter Schlierenbildung begleitet wird, welche den Komplex kennzeichnet. Eine mögliche Reaktionsfolge der Auflösung von GR II kann in Anlehnung an MISAWA (21) wie folgt beschrieben werden:



4.3.3 Elektrochemisch

4.3.3.1 Potentiostatisch und Potentiokinetisch

Über das Elektrodenverhalten von GR II gibt es noch keine Erkenntnisse. Elektrochemische Messungen geben aber Hinweise über mögliche Phasenumwandlungen. In der Literatur werden widersprechende Meinungen diese Umwandlung betreffend geäußert. So kann sich nach DETOURNAY (24) durch Fällung gebildeten GR II in $\alpha\text{-FeOOH}$, nach MISAWA (21) je nach Oxidationsgeschwindigkeit sowohl in Magnetit als auch in $\gamma\text{-FeOOH}$ umwandeln.

Abbildung 20 zeigt den Verlauf des Ruhepotentials von GR II in $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei pH 5,8 als Funktion der Zeit.

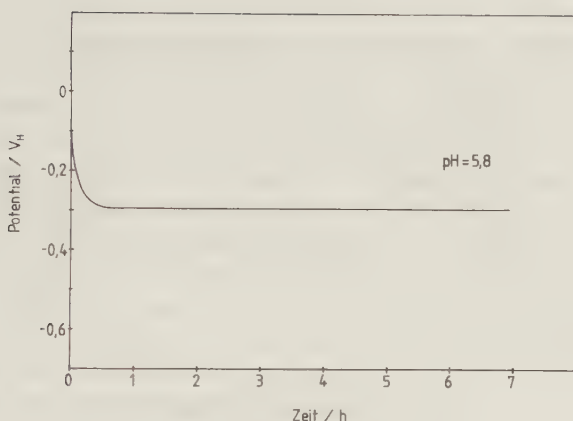


Abb. 20:

Zeitlicher Verlauf des Ruhepotentials von
GR II in 0,1 M Na_2SO_4

Das gemessene Ruhepotential von $-0,290 \text{ V}$ stellt sich gut reproduzierbar ein, ist nahezu zeitunabhängig und im Vergleich zu dem des $\gamma\text{-FeOOH}$ in gleicher Lösung um ca. $0,7 \text{ V}$ negativer.

Die Ergebnisse der potentiokinetischen Messungen in $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung und Boratpufferlösung sind in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt. Der pH-Wert des Hauptelektrolyten betrug $8,1$, denn nach den vorausgegangenen Versuchen finden die am $\gamma\text{-FeOOH}$ interessierenden Elektrodenreaktionen mit Sicherheit im leicht alkalischen Porenelektrolyten statt. Bei Messungen in den Bildern 21 und 22 wurde vom Ruhepotential aus bis $-0,7 \text{ V}$ vorpolarisiert, und dort gewartet, bis die Stromdichte praktisch Null war. Daraufhin wurde der Potentialbereich zwischen $-0,7 \text{ V}$ und $0,8 \text{ V}$ zyklisch durchfahren. Gemeinsamkeit der in beiden Elektrolytlösungen ermittelten Summenstromdichtepotentialkurven besteht lediglich im Vor-

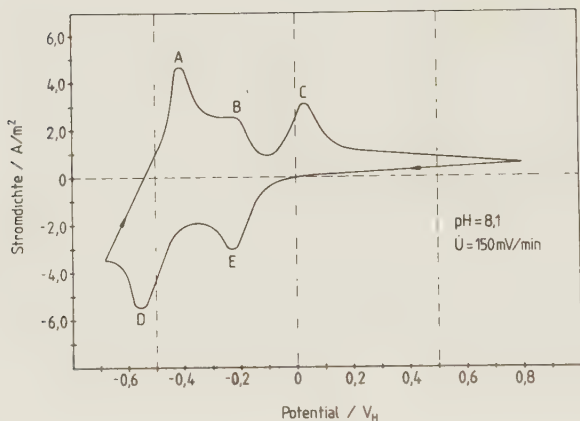


Abb. 21:

Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven von GR II in Boratpuffer

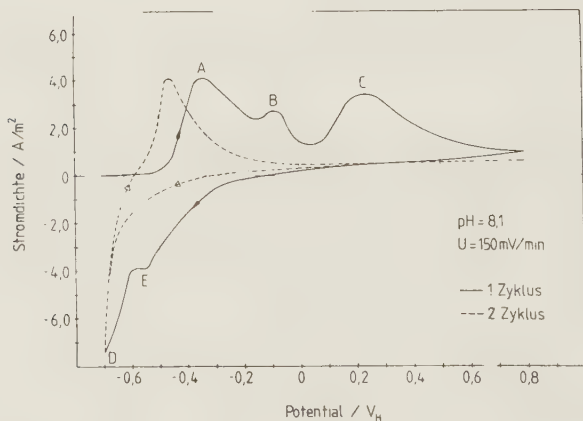


Abb. 22:

Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven von GR II in 0,1 M Na_2SO_4

handensein von drei Oxidationspeaks (A, B, C), wobei Peak B oft nur als Schulter auftritt. Beim Rücklauf in Boratpufferlösung erscheinen zwei ausgeprägte Reduktionspeaks (D, E), die im untersuchten Potentialbereich in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung fehlen bzw. bei negativeren Potentialen auftreten. In der Boratpufferlösung sind erster und zweiter Durchgang weitgehend identisch, in ungepufferter Sulfatlösung dagegen wird im zweiten Zyklus nur noch ein großer anodischer Peak bei -0,45 V ermittelt, der kathodische Ast ist ohne Strukturierung. Die kathodische Stromdichte vergrößert sich ab -0,3 V kontinuierlich mit zunehmend negativerer Polarisation. Eine pH-Änderung des Hauptelektrolyten von 8,1 auf 5,8 in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung beeinflusst die Kurvenform nicht wesentlich. Erfolgt die Polarisation in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung vom Ruhepotential aus in anodische Richtung, so ist ein kleiner und ein großer Peak zu verzeichnen (Abbildung 23), wobei das Peak-

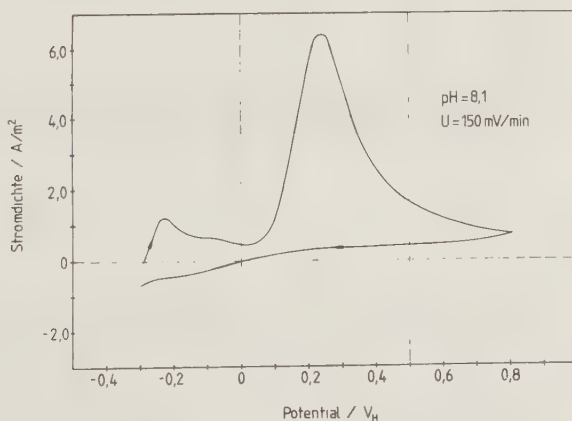


Abb. 23:

Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven von GR II in 0,1 M Na_2SO_4 . Polarisationsbeginn beim Ruhepotential

potential des letzteren von +0,23 V gut mit dem von Peak C in Abbildung 22 übereinstimmt. Nach dem Durchlauf mehrerer Zyklen ist das Elektrodenverhalten nahezu stationär, ähnlich dem von γ -FeOOH im gleichen Potentialbereich in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung bei pH 5,8 (Abbildung 24). Der pH-Wert des Hauptelektro-

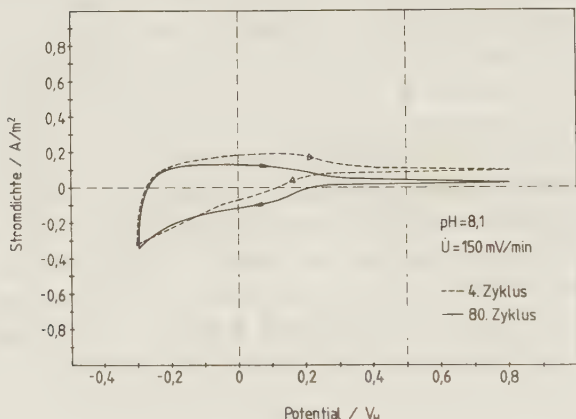


Abb. 24:

Stromdichtepotentialkurven von GR II in 0,1 M Na_2SO_4 bei zyklischer, potentiometrischer Polarisation

lyten ändert sich während der Messungen in ungepufferten Lösungen nicht.

Anhand der gemessenen Stromdichtepotentialkurven allein ist eine Interpretation des Elektrodenverhaltens von GR II noch recht problematisch. Wenn man mit MISAWA ⁽²¹⁾ davon ausgeht, daß die Bildung von γ -FeOOH über die Reaktionsfolge $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{GR II} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH}$ läuft, so kennzeichnen möglicherweise die beiden Peaks A und B die Oxidation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu GR II und

Peak D die zugehörige Reduktion. Diese Elektrodenreaktionen sind jedoch für diese Arbeit von sekundärem Interesse. Die Peaks C und E wären dann der Oxidation von GR II und der Reduktion des dadurch gebildeten γ -FeOOH zuzuordnen.

Weitere Klarheit liefern erst potentiostatische Halteversuche im interessierenden Potentialbereich der postulierten Umwandlung $\text{GR II} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH}$ mit anschließender röntgenographischen Phasenanalyse. Zusätzlich wurden bei diesen Versuchen die Einflüsse der Parameter pH, Potential und Fe^{2+} -Konzentration des Hauptelektrolyten auf das Umwandlungsgeschehen geprüft. In Tabelle 4 sind die Resultate der Dauerpolarisationsversuche dargestellt. Nach diesen Untersuchungen kann GR II in den verwendeten Elektrolytlösungen nur zu $\gamma\text{-FeOOH}$ oxidiert werden. Diese Oxidationsreaktion korrespondiert mit Peak C in den Abbildungen 21 und 22. Das unterschiedliche elektrochemische Verhalten von GR II in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung gegenüber der Boratpufferlösung ist mit Sicherheit darin begründet, daß sich in ungepufferter Lösung ein alkalischer Porenelektrolyt stabilisiert. So verhält sich GR II, nach dem ersten Durchgang partiell zu $\gamma\text{-FeOOH}$ oxidiert, im weiteren wie eine $\gamma\text{-FeOOH}$ -Elektrode (Abbildung 24).

4.3.3.2 Galvanostatisch

Eine zusätzlich geeignete Methode zur Untersuchung der Bildung und Umwandlung von Oxiden ist die Aufnahme galvanostatischer Ladekurven. Abbildung 25 zeigt, stellvertretend für alle durchgeführten Messungen, den typischen Potential-Zeitverlauf der Oxidation von GR II zu $\gamma\text{-FeOOH}$ in Boratpuffer bei pH 8,1. Die anodische Stromdichte von $0,33 \text{ A/m}^2$ wurde nach Einstellung des stationären Ruhepotentials eingeschaltet.

Tabelle 4:

Ergebnisse potentiostatischer Halteversuche an GR II mit nachfolgender röntgenographischer Phasenanalyse (R A)

Elektrolytzusammensetzung		pH-Wert	Potential U_1 in V_H	R A	Potential U_2 in V_H	R A
Boratluffer +0,1 M/l SO_4^{--}		9	-0,200	GR II	0	γ -FeOOH
Boratluffer +0,1 M/l SO_4^{--}		7	-0,200	GR II	0	γ -FeOOH
Boratluffer +0,1 M/l SO_4^{--} + 10^{-3} M/l Fe^{2+}		9	-0,200	GR II	0	γ -FeOOH
Boratluffer +0,1 M/l SO_4^{--} + 10^{-3} M/l Fe^{2+}		7	-0,200	GR II	0	γ -FeOOH
0,1 M Na_2SO_4		9	-0,200	GR II	0	γ -FeOOH
0,1 M Na_2SO_4		7	-0,200	GR II	0	γ -FeOOH
0,1 M Na_2SO_4 + 10^{-3} M/l Fe^{2+}		9	-0,200	GR II	0	γ -FeOOH
0,1 M Na_2SO_4 + 10^{-3} M/l Fe^{2+}		7	-0,200	GR II	0	γ -FeOOH

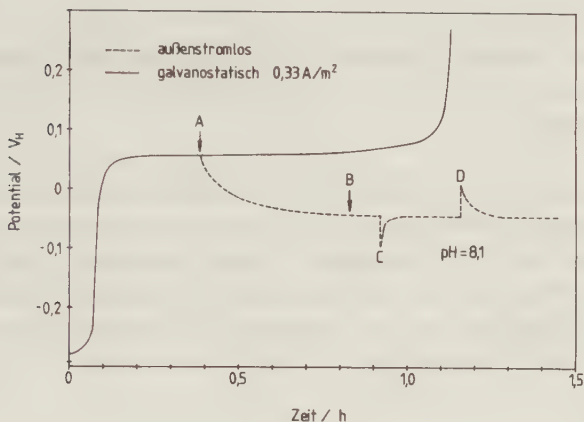


Abb. 25:

Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials von GR II in Boratpuffer bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen.

A: Ausschalten des Stromes; B: Rühren;
C, D: Mikropolarisationen

Deutlich ausgeprägt ist ein Potentialplateau in dem, wie röntgenographische Untersuchungen bestätigen, die Umwandlung von GR II zu γ -FeOOH stattfindet. Unterbricht man in diesem Plateau die Strombelastung A, so kann möglicherweise das Gleichgewichtspotential der zugrundeliegenden Reaktion ermittelt werden. Ob es sich dann bei diesem außenstromlos gemessenen Potential auch um ein echtes Gleichgewichtspotential handelt, kann nach VETTER⁽⁴⁰⁾ durch die drei folgenden Kriterien geprüft werden. Der Potentialwert muß:

- der NERNST'schen Gleichung gehorchen
- rührunabhängig sein, d.h. Transportprozesse dürfen keine Rolle spielen
- nach Auslenkung in anodische und kathodische Richtung sich wieder auf den ursprünglichen Wert einstellen.

Diese Bedingungen sind, wie die durchgeführten Messungen zeigen, erfüllt. Abbildung 25 zeigt den Einfluß des Rührens B und einer Mikropolarisation C, D auf den Potential-Zeitverlauf.

In Tabelle 5 ist die Änderung des gemessenen Potentials mit dem pH-Wert dargestellt. Das gemessene Potential folgt dem pH-Wert nach der NERNST'schen Gleichung. Die ermittelten außenstromlos gemessenen Potentiale sind somit Gleichgewichtspotentiale und gestatten die Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von GR II.

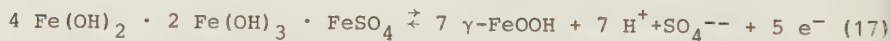
Tabelle 5:

Abhängigkeit des außenstromlosen Potentials der Umwandlung GR II/ γ -FeOOH vom pH-Wert

pH	$\text{C}_{\text{SO}_4^{--}}$ M/l	gemessenes Ausschalt- potential V_H	$\frac{d U}{d \text{pH}}$ V/pH gemessen	$\frac{d U}{d \text{pH}}$ V/pH NERNST
9,1	0,1	-0,120		
8,1	0,1	-0,040	0,080	0,083
7,1	0,1	+0,039	0,079	0,083

Berechnung der Freien Bildungsenthalpie von GR II

Grundlage für die Berechnung ist die von DETOURNAY ermittelte stöchiometrische Formel von GR II und die daraus resultierende Reaktionsgleichung



Die Anwendung der NERNST'schen Gleichung liefert für diese Reaktion als Gleichgewichtspotential

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{5F} \ln (a_{H^{+}})^7 (a_{SO_4^{--}})$$

Darin bedeuten:

E°		Standardgleichgewichtspotential
$R = 8,314$	$\frac{J}{mol \ K}$	allgemeine Gaskonstante
T		absolute Temperatur in K
$F = 9,649 \cdot 10^4$	$\frac{As}{mol}$	Faraday-Konstante
$a_{SO_4^{--}}$		Aktivität der SO_4^{--} -Ionen
$a_{H^{+}}$		Aktivität der H^{+} -Ionen

In der nun folgenden Rechnung wird für die Aktivität der Sulfationen näherungsweise die Konzentration gesetzt.

$$E = E^{\circ} - 0,083 \text{ pH} + 0,012 \lg c_{SO_4^{--}}$$

Mit dem Mittelwert aus den gemessenen Ausschaltpotentialen von -0,04 V aus Tabelle 6 läßt sich E° errechnen

Tabelle 6: Abhängigkeit des gemessenen Ausschaltpotentials von der Stromdichte

Versuch Nr.	Stromdichte A/m ² im Pkt. A	pH- Wert	c _{SO₄--} M/l	gemessenes Ausschalt- Potential V _H
1	0,5	8,1	0,1	-0,040
2	0,5	8,1	0,1	-0,042
3	0,33	8,1	0,1	-0,035
4	0,33	8,1	0,1	-0,043
5	0,2	8,1	0,1	-0,043
6	0,2	8,1	0,1	-0,037

Mittelwert

-0,040 V

$$E^{\circ} = E + 0,083 \text{ pH} - 0,012 \lg c_{\text{SO}_4^{--}}$$

$$= 0,640 \text{ V}$$

E° ist über die nachfolgende Beziehung mit der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG° verknüpft

$$\Delta G^{\circ} = z \cdot F \cdot E^{\circ}$$

$$= 309 \text{ kJ/mol}$$

wobei z die bei der Reaktion umgesetzte Anzahl der Ladungen und F die Faradaykonstante bedeuten. Über die Beziehung

$$\Delta G^{\circ} = \sum v_i g_i^{\circ}$$

mit: v_i = stöchiometrischer Faktor

g_i° = molare freie Standardbildungsenthalpie

folgt schließlich die Standardbildungsenthalpie von GR II

$$g^\circ_{\text{GR II}} = 7 g^\circ_{\gamma\text{-FeOOH}} + g^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} - \Delta G^\circ$$

mit den Werten (entnommen aus 36,24)

$$g^\circ_{\gamma\text{-FeOOH}}: -471,0 \text{ kJ/mol}$$

$$g^\circ_{\text{SO}_4^{2-}}: -745,2 \text{ kJ/mol}$$

ergibt sich

$$g^\circ_{\text{GR II}} = -4351 \text{ kJ/mol}$$

Unter Annahme eines Meßfehlers von $\pm 0,01$ V folgt

$$g^\circ_{\text{GR II}} = -4351 \pm 3 \text{ kJ/mol}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit DETOURNAY (24) der -4272,4 kJ/mol ermittelte.

Die Bestimmung von E° erlaubt nun im nachhinein die Berechnung des Stabilitätsbereiches von GR II in Gegenwart von $\gamma\text{-FeOOH}$. Für den hier interessierenden Fall (Kapitel 4.1) pH 5,8 und $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$ M/l errechnet sich ein Gleichgewichtswert von 0,15 V.

4.3.4 Bildung von GR II aus γ -FeOOH im simulierten Poren- elektrolyten

Wie bereits ausführlich dargelegt, bildet sich im Anfangsstadium der Reduktion von γ -FeOOH wegen der COHEN-Reaktion ein alkalischer, Fe^{2+} -Ionen enthaltender Porenelektrolyt. Zur Klärung der Frage, inwieweit Alkalität und Fe^{2+} -Ionenkonzentration des Porenelektrolyten die postulierte Transformation von γ -FeOOH zu GR II mitbestimmen, wurden elektrochemische Messungen im simulierten Porenelektrolyten durchgeführt. Da pH-Wert und Ionenkonzentration von Spalt- und Porenelektrolyten nur schwer zu bestimmen sind, sollten diese durch sinnvolle Variation den wirklichen Verhältnisse angenähert werden. Die Messungen erfolgten ausschließlich außenstromlos. Abbildung 26 zeigt representative, außenstromlos

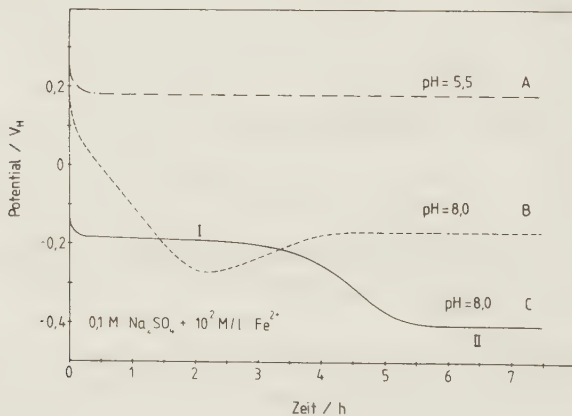


Abb. 26:

Zeitlicher Verlauf des außenstromlos gemessenen Elektrodenpotentials von γ -FeOOH in $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-2} \text{ M/l Fe}^{2+}$ bei unterschiedlichen pH-Werten

gemessene Potential-Zeitverläufe von γ -FeOOH-Elektroden in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung bei konstantem Fe^{2+} -Ionengehalt von 10^{-2} M/l und unterschiedlichen pH-Werten.

Kurve A gibt den Verlauf des bei pH 5,5 gemessenen Potentials wieder, welches praktisch zeitunabhängig ist und 0,190 V beträgt. Die γ -FeOOH-Elektrode ist unter diesen Bedingungen stabil und unterliegt keiner Phasenumwandlung. Demgegenüber erhält man bei gleicher Elektrolytzusammensetzung, aber erhöhtem pH-Wert von 8, ein gänzlich anderes Elektrodenverhalten (Kurven B und C). Diese beiden unter exakt gleichen Bedingungen gewonnenen Meßkurven unterscheiden sich aus bisher nicht verstandenen Gründen sowohl im Potentialzeitverlauf als auch im Reaktionsprodukt. Bei der mit C gekennzeichneten Kurve stellen sich hintereinander zwei Plateaubereiche bei -0,190 V und -0,410 V ein, die mit I und II bezeichnet sind. Nach röntgenographischen Untersuchungen, die zu verschiedenen Zeiten des Reaktionsablaufes durchgeführt wurden, erfolgt im Plateau I eindeutig die Reduktion von γ -FeOOH zu GR II. Das stationäre Plateau II kennzeichnet vermutlich das Gleichgewicht zwischen den Phasen GR II und Eisen(II)hydroxid, da einerseits die Bildung von GR II nach MISAWA ⁽³⁸⁾ über $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ablaufen kann, andererseits dieses im Elektrolyten vorliegt und somit die Bedingungen für ein zeitunabhängiges Potential gegeben sind. Entnimmt man die reduzierte Elektrode dem sauerstofffreien Elektrolyten, so oxidiert sie an Luft zu γ -FeOOH. Deutlich anders ist der Potentialzeitverlauf von Kurve B. Nach einem fast zeitlinearen Abfall mit nachfolgendem Überspringen stellt sich das Potential auf einen konstanten Wert von -0,180 V ein. Reduktionsprodukt ist Magnetit, der sich in Gegenwart von Luftsauerstoff sowohl visuell als auch röntgenographisch nicht ändert. Führt man die gleichen Messungen in Boratpufferlösung anstatt in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung durch, ergeben sich völlig identische Potentialzeitverläufe und Reaktionsprodukte.

Eine Variation der freien Fe^{2+} -Ionen in den leicht alkalischen Lösungen wurde über den pH-Wert gesteuert, da bei allen durchgeführten Messungen das Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Elektrolyten überschritten war. pH-Änderungen zwischen 7,5 und 9,0, welche nach dem vorher Gesagten eine freie Fe^{2+} -Ionenkonzentration von $1,8 \cdot 10^{-2}$ M/l und $1,8 \cdot 10^{-5}$ M/l im Hauptelektrolyten einstellen, hatten keinen meßbaren Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. Dagegen verschiebt sich in leicht saurerer Lösung vom pH-Wert 5,5 mit zunehmender Fe^{2+} -Ionenkonzentration das Potential von A zu negativeren Werten, ohne daß jedoch eine Phasenumwandlung stattfindet.

Aufgrund der experimentellen Befunde im simulierten Porenelektrolyten kann festgestellt werden, daß eine Reduktion von $\gamma\text{-FeOOH}$ entweder zu GR II oder zu Fe_3O_4 nur in leicht alkalischen Elektrolyten vor sich gehen kann. Die geforderte Reduktion von $\gamma\text{-FeOOH}$ zu GR II findet in diesem Elektrolyten in einem mit den potentiokinetischen Messungen von Kapitel 4.2 im Einklang stehenden Potentialbereich ($-0,3 \text{ V} \leq U \leq 0 \text{ V}$) leicht statt. Außerdem, und dies gilt es zu betonen, ist die Umwandlung phasenanalytisch eindeutig nachweisbar. Eine Änderung der Fe^{2+} -Ionenkonzentration sowohl im Alkalischen als auch im Sauerem hat keinen merklichen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen.

4.4 Untersuchungen an $\gamma\text{-FeOOH}$ im Potentialbereich

$$-0,7 \text{ V} \leq U \leq 0,8 \text{ V}$$

Wird die $\gamma\text{-FeOOH}$ -Elektrode negativer als $-0,3 \text{ V}$ polarisiert, so liegen als Reaktionsprodukte GR II und Magnetit vor.

Dies wurde in den Kapiteln 4.1, 4.2 und 4.3.4 beschrieben. Zur Erklärung dieses Verhaltens werden die Bildungsmöglichkeiten der beiden Phasen getrennt untersucht.

4.4.1 Reduktionsverhalten

4.4.1.1 Magnetitbildung

In den Untersuchungen im Potentialbereich $-0,3 \text{ V} \leq U \leq 0,8 \text{ V}$ wurde gezeigt, daß in den Poren des Lepidokrokits bei der Reduktion ein alkalischer Elektrolyt entsteht, der Fe^{2+} -Ionen enthält. Dort wird $\gamma\text{-FeOOH}$ teilweise zu GR II reduziert. Magnetit kann also bei negativeren Potentialen grundsätzlich direkt aus $\gamma\text{-FeOOH}$ oder über GR II, Fe^{2+} -Ionen und $\text{Fe}(\text{OH})_2$ als Zwischenprodukt gebildet werden.

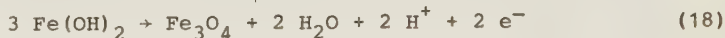
Im folgenden wird gezeigt, welcher Weg bei der Entstehung des Magnetits der wahrscheinlichste ist.

Magnetitbildung aus GR II:

Nach MISAWA ⁽²¹⁾ kann in sauerstofffreier Lösung gefällter GR II durch geringe Luftzufuhr langsam zu Magnetit oxidiert werden. Die eigenen, in Kapitel 4.3.3.1 beschriebenen und in Tabelle 4 dargestellten Messungen belegen jedoch im Gegensatz dazu eindeutig, daß eine Oxidation von reinem GR II auch bei Variation der Elektrolytparameter pH und Fe^{2+} -Ionenkonzentration nur zu $\gamma\text{-FeOOH}$ stattfindet. Zudem konnte bei der Herstellung der $\gamma\text{-FeOOH}$ -Elektroden, die in dieser Arbeit immer über die Oxidation von GR II in destilliertem Wasser mittels reinem Sauerstoff erfolgte, niemals die Umsetzung von GR II zu Magnetit beobachtet werden. Eine merkliche Magnetitbildung aus GR II ist nach diesen Ergebnissen weitgehend ausgeschlossen.

Magnetitbildung aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

Die Bildung von Magnetit ist durch Oxidation von Eisen(II)-hydroxid entsprechend der Reaktionsgleichung (18) formal möglich.



$$E = -0,026-0,059 \text{ pH}$$

Bei Annahme eines alkalischen Porenelektrolyten ($\text{pH} \geq 7$) ist im interessierenden Potentialbereich Magnetit die thermodynamisch stabile Phase. Die unterschiedliche Struktur von Eisen(II)-hydroxid und Magnetit macht den Ablauf von Gleichung (18) aber sehr unwahrscheinlich ⁽²¹⁾. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ besitzt nämlich ein hexagonales Sauerstoffionenteilgitter, Magnetit dagegen ein kubisches.

Magnetitbildung aus Fe^{2+} -Ionen

Die Entstehung von Magnetit aus Fe^{2+} -Ionen wird durch Gleichung (19) beschrieben



$$E = 0,982-0,237 \text{ pH} - 0,089 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

Diese Reaktion kann an der γ -FeOOH-Elektrode nur in den Poren ablaufen, da der Hauptelektrolyt immer weitgehend frei von Fe^{2+} -Ionen war. Wie früher dargelegt, sind Fe^{2+} -Gehalt und pH-Wert des Porenelektrolyten schwierig zu bestimmen. Wählt man zur Berechnung der Bildungsmöglichkeit von Magnetit günstige Wertepaarkombinationen dieser beiden Parameter, so besteht thermodynamisch die Möglichkeit der Magnetitbildung im interessierenden Potentialbereich.

Nun ist nach den in Kapitel 3.3.1 ermittelten Ergebnissen und in Übereinstimmung mit der Literatur ⁽¹⁹⁾ die Oxidation von Fe^{2+} -Ionen in alkalischen Elektrolyten nur bis zum Grünen Rost möglich. Eine Magnetitbildung aus freien Fe^{2+} -Ionen kann somit weitgehend ausgeschlossen werden.

Magnetitbildung aus $\gamma\text{-FeOOH}$

Magnetit kann nach den bisherigen Darlegungen nur direkt durch Reduktion aus $\gamma\text{-FeOOH}$ entstehen. Beschreiben läßt sich diese Reaktion anhand der folgenden Gleichungen:



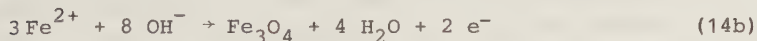
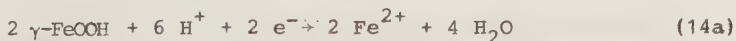
$$E = 0,794 - 0,059 \text{ pH}$$



$$E = 0,678 + 0,295 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$



Gleichung (14) läßt sich aus zwei Teilreaktionen zusammensetzen:



Eine Durchsicht der Reaktionsgleichungen zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit

- von (20): pH-abhängig, jedoch unabhängig von der Fe^{2+} -Ionenkonzentration ist.

- von (9): pH-unabhängig, jedoch abhängig von der Fe^{2+} -Ionenkonzentration ist.
- von (14): sowohl vom pH-Wert als auch von der Fe^{2+} -Ionenkonzentration abhängt.

Die wichtigsten Parameter für die Magnetitbildung sind also Fe^{2+} -Ionenkonzentration und pH-Wert. Ihr Einfluß auf das Reduktionsverhalten von $\gamma\text{-FeOOH}$ zu Magnetit wurde durch elektrochemische Versuche geprüft.

Abhängigkeit der Magnetitbildung vom pH-Wert

Die in Kapitel 4.3.4 im simulierten Porenelektrolyten durchgeführten Messungen belegen, daß $\gamma\text{-FeOOH}$ im sauren Elektrolyten stabil ist, sich dagegen in alkalischen Elektrolyten leicht zu Magnetit umwandeln kann. Daraus kann man schließen, daß für die Magnetitbildung OH^- -Ionen benötigt werden.

Abhängigkeit der Magnetitbildung von der Fe^{2+} -Ionenkonzentration

Fe^{2+} -Ionen freie Lösung

Nach der COHEN-Reaktion (Gleichung (13)) werden zu Beginn der Reduktion von $\gamma\text{-FeOOH}$ immer Fe^{2+} -Ionen gebildet. Um zu prüfen, ob diese zur Magnetitbildung notwendig sind, wurde ein potentiostatischer Halteversuch bei -0,4 V in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung von pH 5,8 in Gegenwart von Bipyridin, das Fe^{2+} -Ionen nahezu vollständig in einen stabilen Komplex überführt, durchgeführt. Abbildung 27 zeigt den Stromdichte-Zeitverlauf des Versuches, der nach 4 Stunden abgebrochen wurde. Die Auflösestromdichte, mit der die $\gamma\text{-FeOOH}$ -Elektrode quantitativ zu Fe^{2+} -Ionen reduziert wird, verkleinert sich geringfügig mit der Zeit.

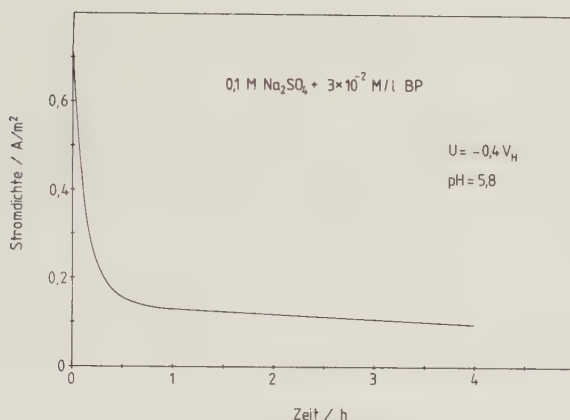


Abb. 27:

Stromdichte-Zeitverlauf von γ -FeOOH in
0,1 M Na₂SO₄ + 3·10⁻² M/l BP (Bipyridin)
bei potentiostatischer Belastung mit -0,4 V_H

Die Auflösung erfolgt vermutlich weitgehend über den Hauptelektrolyten, da sich die COHEN-Reaktion in den Poren aufgrund der Alkalisierung selbst hemmt. Im Porenraum kann bei diesem Potential auch GR II gebildet werden. Dieser ist in Gegenwart des Komplexbildners ebenfalls nicht stabil und löst sich auf. Somit kann auch auf diesem Weg eine γ -FeOOH-Auflösung erfolgen. Begleitet wird die Auflösung von Beginn an wieder von roter Schlierenbildung, welche den Komplex kennzeichnet. Eine Magnetitbildung tritt nicht ein.

Fe²⁺-Ionen enthaltende Lösung

Zur Prüfung des Einflusses der freien Fe²⁺-Ionen wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Die γ -FeOOH-Elektrode wurde 0,6 h in Boratpufferlösung von pH 8 bei -0,2 V polarisiert.
2. Anschließend wurde die so reduzierte Elektrode in einer zweiten Meßzelle, die 0,1 m Na_2SO_4 -Lösung von pH 5,8 enthielt, bei 0,7 V vollständig oxidiert und die dazu benötigte Ladung registriert.
3. Nach der Oxidation wurde die selbe Probe erneut bei -0,2 V in Lösung mit 10^{-2} M/l Fe^{2+} -Ionenzusatz 0,6 h reduziert und anschließend erneut wie in Punkt 2 oxidiert.

Abbildung 28 zeigt die Stromdichte-Zeitkurve des geschilderten Oxidationsversuches bei +0,8 V. Deutlich geht hervor, daß Fe^{2+} -Ionen im Elektrolyten die Reduktion von γ -FeOOH erheblich beschleunigen. Es ist noch zu vermerken, daß im Versuch keine nachweisbare Phasenumwandlung zu Magnetit stattgefunden hat. Das bedeutet, daß vor der Magnetitbildung, wie bei den

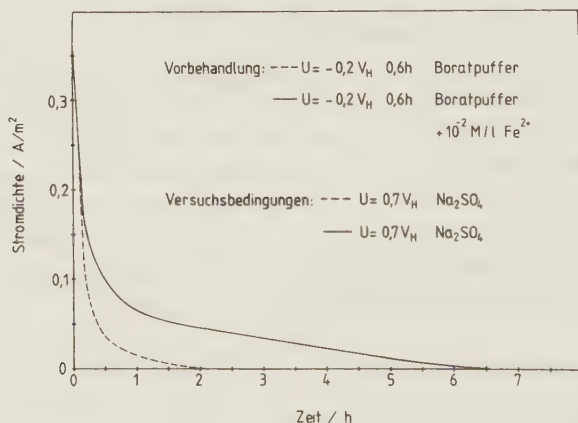


Abb. 28:

Einfluß der Elektrodenvorbehandlung auf den Stromdichte-Zeitverlauf am γ -FeOOH bei 0,7 V_H

potentiokinetischen Versuchen mit hoher Wahrscheinlichkeit zunächst die Reduktion zu GR II stattfindet und daß Fe^{2+} -Ionen in der Lösung die Umwandlung beschleunigen. Wird die Versuchszeit verlängert, setzt sich die Elektrode auch zu Magnetit um. Die Magnetitbildung findet also im Gegensatz zur Fe^{2+} -ionenfreien Lösung bei einem um +0,2 V positiveren Potential statt. Dieses Verhalten wird nach den Gleichungen (9) und (14) erwartet.

Diese Aussage stützen auch potentiostatische Halteversuche bei -0,4 V in Fe^{2+} -Ionen freier und Fe^{2+} -Ionen enthaltender Lösung. Deutlich sichtbar geht aus Abbildung 29 hervor, daß zu Beginn der Reduktion in Fe^{2+} -haltiger Lösung höhere Reduktionsströme fließen. Nach ca. 0,6 h sind die Stromdichten in beiden Lösungen etwa gleich groß. Die Elektrode in der Fe^{2+} -haltigen Lösung ist nach 48 h, die in Fe^{2+} -ionenfreier Lösung nach 150 h zu Magnetit reduziert. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit den von STRATMANN⁽¹⁹⁾ mitgeteilten Ergebnissen. Die größere elektronische Reduktionsstromdichte in der Fe^{2+} -haltigen Lösung ist ein Indiz dafür, daß die Reduktion von $\gamma\text{-FeOOH}$ zu Fe_3O_4 nach Gleichung (9) abläuft.

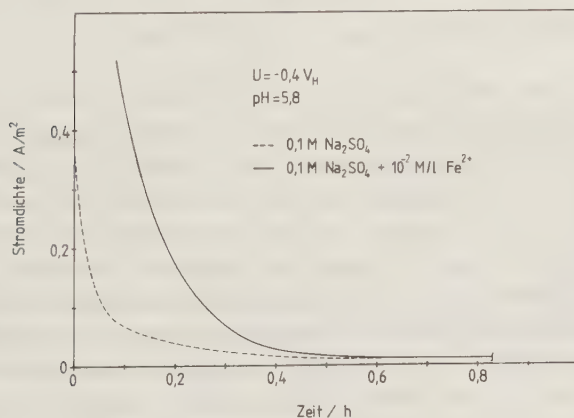
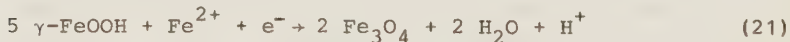


Abb. 29:

Einfluß einer Fe^{2+} -Zugabe auf das Stromdichte-Zeitverhalten von $\gamma\text{-FeOOH}$ unter potentiostatischer Polarisation mit -0,4 V_H

4.4.1.2 Diskussion der Magnetitbildung

Aus den bisher gewonnenen Ergebnissen ist ersichtlich, daß Magnetit durch Reduktion aus γ -FeOOH direkt gebildet wird. Die Umsetzung von γ -FeOOH zu Magnetit ist nur in Gegenwart von Fe^{2+} -Ionen und bei genügender Alkalität des Elektrolyten schnell möglich. Somit kann eine Bildung nach den Gleichungen (20) und (9) ausgeschlossen werden. Da sich Gleichung (14) in zwei Reaktionsgleichungen aufspalten läßt, wobei 14a, wie bereits dargelegt, sehr unwahrscheinlich ist, scheint die Magnetitbildung zunächst nicht durch die bisher angeführten Reaktionen beschreibbar zu sein. Nun macht STRATMANN⁽¹⁹⁾ geltend, daß aufgrund der strukturellen Beziehungen zwischen γ -FeOOH und Magnetit⁽⁴¹⁾, beide Substanzen besitzen nämlich ein dichtest gepacktes kubisches Sauerstoffteilgitter, Reaktionsgleichung 14 als Festkörperreaktion durchaus ablaufen kann. Andererseits läßt sich die von EVANS vorgeschlagene Reaktionsgleichung modifizieren



$$E = 0,667 + 0,059 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \text{ pH}$$

In dieser Form beschreibt sie wie Gleichung 14 den experimentell ermittelten Sachverhalt richtig, daß nämlich Fe^{2+} -Ionen die Magnetitbildung erleichtern. Nun bewirkt die Zugabe von Fe^{2+} -Ionen in den Elektrolyten eine Erhöhung der Reduktionsstromdichte. Das bedeutet, daß mit Sicherheit die Reduktion von γ -FeOOH zu Magnetit nach Gleichung (21) abläuft. In wie weit nun Reaktion (14) mit zur Reduktion beiträgt, kann nicht gesagt werden. Die zunächst einfach erscheinende Trennung einer strombehafteten und außenstromlosen Reaktion scheitert letztlich daran, daß parallel immer ein weiterer Reduktionsprozeß, die GR II-Bildung mit abläuft.

4.4.1.3 Grüner Rost II-Bildung

Im Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, daß im dort untersuchten Potentialbereich neben Magnetit offensichtlich auch GR II durch Reduktion aus γ -FeOOH gebildet wird. Die GR II-Anteile machen sich dadurch bemerkbar, daß sie an Luft zu γ -FeOOH oxidieren. Zunächst gilt es zu erklären, warum GR II bei Potentialen $U \leq -0,4$ V in merklichen Anteilen vorhanden ist. Dazu bietet sich folgendes Modell an:

Bis $-0,3$ V läuft die Bildung von GR II, wie in Kapitel 4.2 dargelegt, stets in Gleichgewichtsnähe ab. Grund dafür ist die H^+ -Ionenaktivitätsabhängigkeit der Bildungsreaktion (Gleichung (17)). Die Reaktion hemmt sich aufgrund der H^+ -Ionenverarmung selbst und verhindert somit einen Umsatz in phasenanalytisch nachweisbaren Mengen. Ort des Geschehens sind die Poren mit leicht alkalischer Lösung. An Elektrodenbereichen, zu denen der Hauptelektrolyt Zugang hat, findet aufgrund des Fehlens einer Transporthemmung keine oder höchstens geringe OH^- -Anreicherung statt. Dadurch ist das Gleichgewichtspotential von Gleichung (17) festgelegt und demzufolge setzt sich bei hinreichend negativer Polarisierung ($U \leq -0,4$ V) γ -FeOOH zu GR II um.

4.4.2 Oxidationsverhalten

Von besonderem Interesse bei diesen Untersuchungen ist die von EVANS geforderte leichte Oxidierbarkeit von Magnetit. Um zu prüfen, ob dies der Fall ist, wurde das Oxidationsverhalten von reinen Magnetitelektroden untersucht. In eigenen Untersuchungen findet sich bei der Reduktion von γ -FeOOH immer Fe_3O_4 und GR II nebeneinander, wenn das Potential hinreichend negativ gewählt wird. GR II läßt sich, wie bereits gezeigt wurde, leicht oxidieren. Das Oxidationsverhalten einer aus zwei Phasen, nämlich Magnetit und GR II bestehenden Elektrode wird ergänzend analysiert.

4.4.2.1 Magnetit

4.4.2.1.1 Herstellung von Magnetit-Elektroden

Magnetit kann durch Reduktion von γ -FeOOH in Fe^{2+} -ionenhaltigen Lösungen gebildet werden (Kapitel 4.3.4). In Anlehnung an diese Versuche wurden γ -FeOOH-Elektroden außenstromlos in 0,1 M Eisen(II)perchloratlösung zu Magnetit reduziert. Da die Lösung keine SO_4^{--} -Ionen enthält, wird die Bildung von GR II verhindert. Abbildung 30 dokumentiert den Potential-

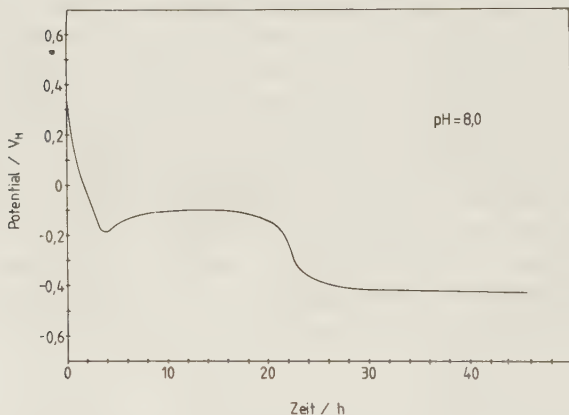


Abb. 30:

Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials von γ -FeOOH in 0,1 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$

Zeitverlauf der Elektrode, in dem ein ausgeprägtes Plateau bei -0,1 V die Umwandlung γ -FeOOH zu Magnetit kennzeichnet. Im Vergleich zu den in sulfathaltigen Elektrolyten durchgeführten Reduktionsversuchen dauert die Umwandlung länger, findet jedoch im gleichen Potentialbereich statt.

Eine nach der Reduktion durchgeführte chemische Analyse ergab nahezu das theoretisch geforderte $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von 0,5. Wird Magnetit in eine den Fe^{2+} -ionenspezifischen Komplexbildner Bipyridin enthaltende Lösung eingebracht, so bleibt er stabil und löst sich nur zu Beginn in Spuren auf.

Aussehen und Korngröße der Kristallite sind nach REM-Untersuchungen (Abbildung 31) weitgehend identisch mit dem aus sulfathaltigen Lösungen gewonnenen Magnetit. Die Röntgenanalyse liefert nur Reflexe von Gold und Magnetit.

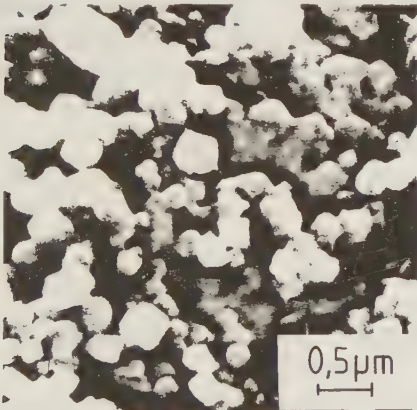
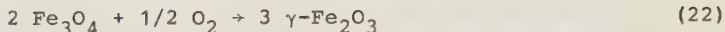


Abb. 31:

REM-Aufnahme von Magnetit, gebildet durch außenstromlose Reduktion von $\gamma\text{-FeOOH}$ in 0,1 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$

4.4.2.1.2 Oxidationsverhalten an Luft

Der nach dem oben geschilderten Verfahren hergestellte Magnetit ändert sein Aussehen nach Auslagerung an Luft nicht. Er bleibt schwarz und ferromagnetisch. Auch das Kristallgitter wird nicht verändert, wie röntgenographische Untersuchungen zeigen. Die chemische Analyse einer Probe, die 24 Stunden dem Luftsauerstoff ausgesetzt war, ergab einen geringfügig erhöhten Fe^{3+} -Ionengehalt. Daraus kann man schließen, daß zumindest eine randnahe dünne Schicht der Magnetitelektrode gemäß Gleichung (22) möglicherweise zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aufoxidiert wird:



Zusätzlich stützen Auflöserversuche diese Annahme. So löst sich frisch reduzierter Magnetit mit merklicher Geschwindigkeit in 1 N H_2SO_4 , wogegen die luftoxidierte Probe praktisch unangegriffen bleibt.

4.4.2.1.2 Elektrochemische Untersuchungen

Den Verlauf des Ruhepotentials des Magnetits in Abhängigkeit von der Zeit in 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung, pH 5,8, zeigt Abbildung 32. Sein nahezu stationärer Potentialwert von +0,220 V liegt zwischen dem des $\gamma\text{-FeOOH}$ (+0,4 V) und dem des GR II (-0,3 V).

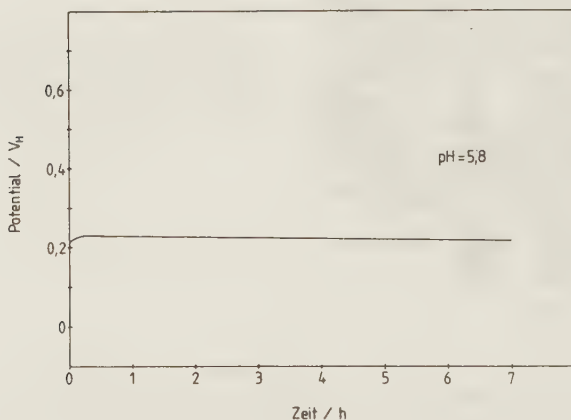


Abb. 32:

Zeitlicher Verlauf des Ruhepotentials von Magnetit in 0,1 M Na_2SO_4

Ausgehend von diesem stationären Ruhepotential wurde ein Potentialbereich von +0,8 V bis -0,7 V zyklisch durchfahren (Abbildung 33). Die Kurvenprofile bleiben nach dem

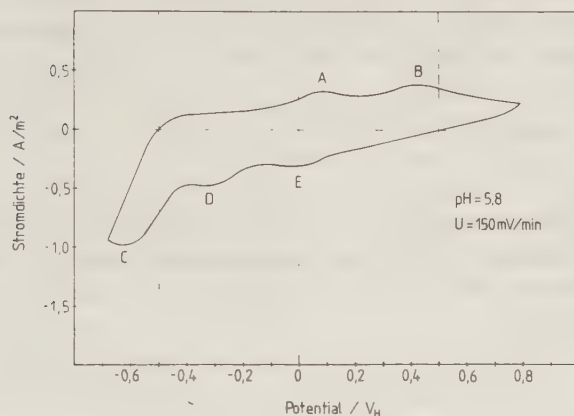
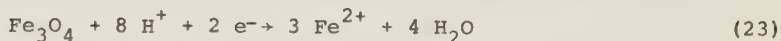


Abb. 33:

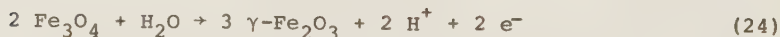
Potentiokinetische Stromdichtepotentialkurve von Magnetit in 0,1 M Na₂SO₄

ersten Durchlauf praktisch unverändert. Im anodischen Ast treten zwei wenig ausgeprägte Stromdichtemaxima auf. Der kathodische Ast zeigt drei schwache Peaks in der Reduktionsstromdichte. Sowohl bei anodischer als auch kathodischer Polarisationsrichtung sind die Stromdichten und damit die Umsätze im Vergleich zu reinem GR II oder γ -FeOOH äußerst gering. Das hat zur Folge, daß potentiostatische Halteversuche im Potentialbereich +0,8 V bis -0,5 V wenig hilfreich zur Klärung der ablaufenden Reaktionen sind. Man findet im Röntgenspektrum stets nur Magnetit. Das Verhalten ändert sich, wenn man negativer als -0,6 V polarisiert. Dann löst sich die Magnetitelektrode unter Fe²⁺-Ionenbildung auf. So kann in Übereinstimmung mit der Literatur (42, 43) die reduktive Auflösung von Magnetit zu Fe²⁺-Ionen gemäß Gleichung (23) als die dem

Peak C zugehörige Elektrodenreaktion betrachtet werden.



Vergleichbar mit der Passivschichtbildung auf Eisen kann sich auf dem reinen Magnetit eine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht aufbauen (44, 45). Aus Untersuchungen zur Passivität des Eisens ist bekannt, daß die Umwandlung von Fe_3O_4 zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:



Für das Gleichgewichtspotential dieser Reaktion gilt die folgende experimentell ermittelte Abhängigkeit. Es kann nicht berechnet werden, denn die freie Bildungsenthalpie von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist nicht bekannt.

$$E = 0,58 - 0,059 \text{ pH (V)}$$

Nach dieser Beziehung ergibt sich für die Na_2SO_4 -Lösung vom pH 5,8 ein Potential von 0,238 V, das zwischen den Peaks E und B liegt. So erscheint es durchaus sinnvoll, die beiden Peaks als der Reaktion (24) zugehörig zu betrachten. Gestützt wird diese Annahme durch potentiostatische Dauerpolarisationsversuche bei +0,7 V und +0,8 V. Trägt man die resultierenden Stromdichten gegen die Zeit doppelt logarithmisch auf, so ist der Verlauf linear mit der Steigung von $-2/3$ (Abbildung 34). Der Strom-Zeitverlauf folgt somit einem Potenzgesetz der Form

$$i = k \cdot t^{-2/3}$$

Dabei bedeutet:

i = Stromdichte; k = Konstante; t = Zeit.

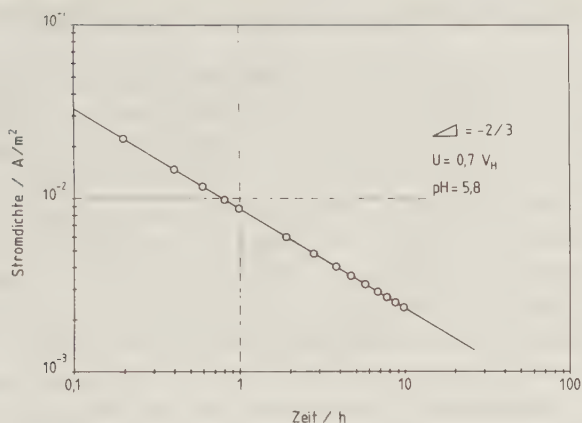


Abb. 34:

Stromdichte-Zeitverlauf an einer Magnetit-Elektrode bei potentiostatischer Polarisation mit $0,7 V_H$ in $0,1 M Na_2SO_4$

Dieses Zeitgesetz wird bei gleichartigen Versuchen auch von anderen Autoren gefunden (42, 44). Sie bezeichnen es als charakteristisch für die "Passivierung" von Magnetit. Als Passivierung wird dabei die Bildung von $\gamma-Fe_2O_3$ auf der reinen Magnetitelektrode verstanden. Über die zusätzlich auftretenden Peaks können keine weiteren Aussagen gemacht werden.

Die Ergebnisse aus Experimenten, die am Magnetit durchgeführt wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Eine Oxidation von Magnetit ist sowohl durch Luftsauerstoff als auch elektrochemisch möglich. Diese bewirkt die Umsetzung einer dünnen Randschicht von Fe_3O_4 zu $\gamma-Fe_2O_3$.
- Trotz der nicht im Detail zu klärenden Elektrodenreaktionen sind nach Abbildung 33 wiederholbare Oxidations- und Reduktionsprozesse im Sinne von EVANS möglich. Sie finden aber im Vergleich zu denen am $\gamma-FeOOH$ mit verschwindend geringen Umsätzen statt.

4.4.2.2 Oxidationsverhalten von GR II- Fe_3O_4 -Elektroden

Bekannt aus den bereits dargelegten Messungen ist das Oxidationsverhalten der reinen Phasen Magnetit und GR II. Im weiteren gilt es noch zu klären, ob durch vergleichende Betrachtung das Oxidationsverhalten einer aus $\gamma\text{-FeOOH}$ gebildeten GR II/Magnetit-Mischelektrode zu interpretieren ist. Zunächst wurde der Einfluß des Reduktionspotentials untersucht. Zu diesem Zweck wurden potentiokinetische Stromdichtepotentialkurven mit einem um jeweils 0,1 V negativeren Umkehrpotential im Potentialbereich von -0,4 V bis -0,6 V aufgenommen (Abbildung 35). Die hieraus resultierenden Kurven sind wenig aussagekräftig bezüglich der ablaufenden Elektrodenreaktionen. Sie gleichen im Prinzip denen, die man erhält, wenn man nicht bis zur Magnetitbildung mißt. Besser geeignet sind potentiokinetische Oxidationskurven von Elektroden, die bei -0,6 V oder -0,7 V einem potentiostatischen Halteversuch

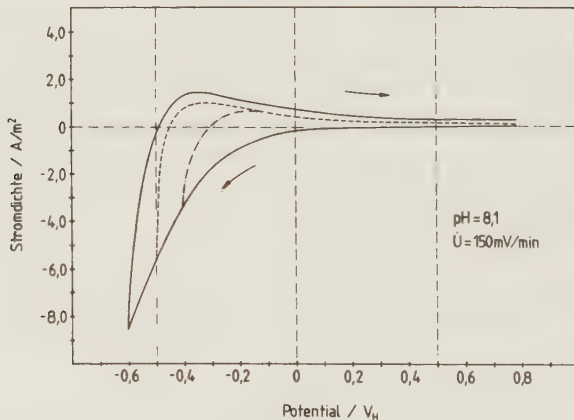


Abb. 35:

Potentiokinetische Reduktions- und Oxidationskurven am $\gamma\text{-FeOOH}$ in 0,1 M Na_2SO_4 . Einfluß des Umkehrpotentials

von 0,5 h Dauer unterzogen wurden (Abbildung 36). Diese spiegeln, wenn auch nur qualitativ, den Phasenbestand der Elektrode wieder. Ist das Reduktionsprodukt weitgehend Magnetit, erhält man die unterbrochen gezeichnete Kurve. Typisch sind wiederum die kleinen anodischen Stromdichten. Erfolgt die Reduktion hauptsächlich zum GR II, enthüllt die Oxidationskurve zwei charakteristische Peaks bei $-0,25$ V und $0,160$ V, in etwa ähnlich den an reinen GR II erhaltenen Oxidationskurven. Zusätzlich sei vermerkt, daß mit der GR II-Bildung stets eine Alkalisierung des Hauptelektrolyten verbunden ist. Dieser Befund steht im Einklang mit den in Kapitel 4.3 dargelegten Erkenntnissen über die GR II-Bildung aus γ -FeOOH.

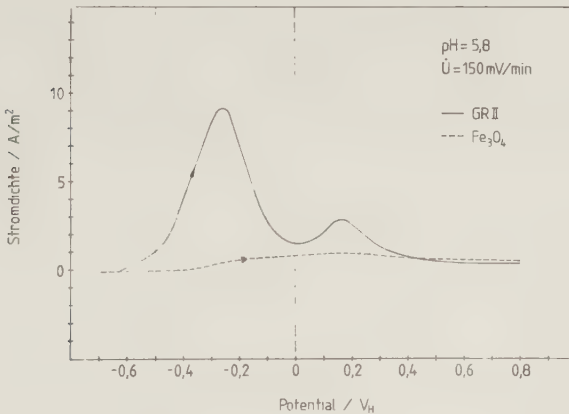


Abb. 36:

Potentiokinetische Oxidationskurven von γ -FeOOH in 0,1 M Na₂SO₄, aufgenommen nach vorausgegangener 30-minütiger potentiostatischer Polarisation bei $-0,7$ V_H

4.5 Einfache Simulation des Rostens von Eisen

Die bisher durchgeführten Untersuchungen belegen, daß eine auf ein inertes Goldsubstrat abgeschiedene γ -FeOOH-Schicht leicht reduziert und das erhaltene Reduktionsprodukt wieder oxidiert werden kann. Nun gilt es zu klären, in welchem Potentialbereich das Rosten von Eisen stattfindet, um sicherzustellen, ob die geschilderten Reaktionen damit in Zusammenhang gebracht werden können.

Zur Klärung dieser Frage wurde auf eine Reineisenelektrode nach der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode eine γ -FeOOH-Schicht abgeschieden. Die so präparierte Elektrode wurde in eine Meßzelle eingebracht, die 0,1 M Na_2SO_4 -Lösung enthielt und zu der Luftsauerstoff freien Zutritt hatte. Abbildung 37 zeigt das außenstromlos gemessene Ruhepotential in Abhängigkeit von der Zeit. Nach kurzer Dauer wird ein Potentialwert von durchschnittlich -0,45 V - ermittelt aus 3 Versuchen -

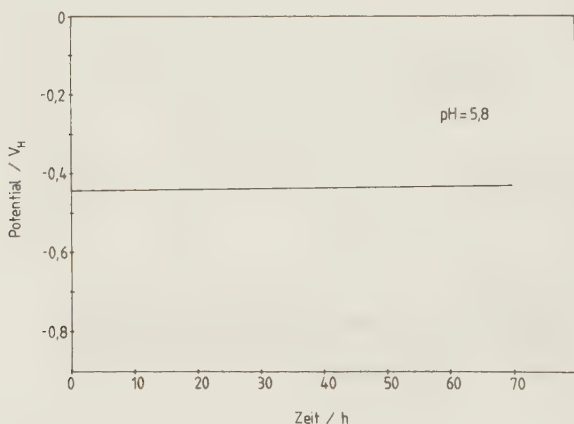


Abb. 37:

Freies Korrosionspotential als Funktion der Zeit einer mit einer γ -FeOOH-Schicht bedeckten Eisenelektrode in 0,1 M Na_2SO_4

erreicht, der praktisch konstant ist. Während der Meßdauer oxidiert die Elektrode beim Ruhepotential, was einerseits deutlich durch den gebildeten Rost, der nach röntgenographischen Untersuchungen praktisch aus γ -FeOOH besteht, andererseits durch eine Auflösung des Eisenbleches belegt wird. Das gemessene Ruhepotential ist in guter Übereinstimmung mit den an bewitterten Eisenproben gemessenen (46), und der Potentialwert erlaubt das Ablaufen aller wichtigen in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen.

5. Zusammenfassende Darstellung der Versuchsergebnisse

In Analogie zu den durchgeführten Untersuchungen kann die Diskussion ebenfalls in zwei Teilen verlaufen, nämlich in der Behandlung des Elektrodenverhaltens vor und nach der Magnetitbildung. Nach diesen Betrachtungen wird die Auswirkung der erhaltenen Ergebnisse auf den Ablauf der atmosphärischen Korrosion des Eisens dargelegt.

Vor der Magnetitbildung ($-0,3 \text{ V} \leq U \leq 0,8 \text{ V}$)

Bei vom Ruhepotential ausgehender kathodischer Polarisation erfolgt als erste Elektrodenreaktion die reduktive Auflösung der γ -FeOOH-Elektrode nach COHEN (Gleichung (13)) zu Fe^{2+} -Ionen. Der damit einhergehende Verbrauch von H^+ -Ionen führt zur Ausbildung eines alkalischen Porenelektrolyten. Die OH^- -Ionenanreicherung in den Poren ermöglicht nun einerseits die Reduktion von γ -FeOOH zu Grünem Rost II (Gleichung (17)), andererseits hemmt sich die COHEN-Reaktion dadurch kinetisch selbst. Die pH-Abhängigkeit der Bildung von Grünem Rost II bewirkt eine stets in Gleichgewichtsnähe ablaufende Reaktion. So sind keine merklichen Umsätze zu erwarten und die GR II-Bildung kann deshalb röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Durch Bestimmung der freien Bildungsenthalpie von GR II mit Hilfe von Gleichgewichtspotentialmessungen konnte gezeigt werden, daß die Bildung aus γ -FeOOH in diesem Potentialbereich thermodynamisch möglich ist. Bei Messungen im simulierten Porenelektrolyten ist sie phasenanalytisch nachweisbar. Die Anwesenheit von Fe^{2+} -Ionen beschleunigt die Umwandlung von γ -FeOOH zu GR II.

Der in den Poren gebildete GR II läßt sich leicht und reversibel wieder zu γ -FeOOH oxidieren. Nach beendeter Oxidation ist somit weitgehend der Ausgangszustand vor der Reduktion wieder erreicht und weitere Reduktions- und Oxidationszyklen können folgen. Die zu Beginn gebildeten Fe^{2+} -Ionen können im Gegensatz dazu nicht zu γ -FeOOH oxidiert werden und weitere Abläufe der COHEN-Reaktion finden bei zyklischen Messungen nicht statt.

Nach der Magnetitbildung ($-0,7 \text{ V} \leq U \leq 0,8 \text{ V}$)

Nach dem Unterschreiten von $-0,4 \text{ V}$ überlagert sich bei der Reduktion zusätzlich als weitere Elektrodenreaktion die Magnetitbildung. Voraussetzung für diese Phasenumwandlung ist das Vorhandensein von Fe^{2+} - und OH^- -Ionen, deshalb wird die Umsetzung vom Porenelektrolyten ausgehen. Die bereits vorhandene dünne GR II-Schicht wird instabil und löst sich z.B. über die Reaktionsfolge $\text{GR II} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ auf, wobei die dabei entstehenden Fe^{2+} -Ionen zur Magnetitbildung verwendet werden können. Die Bildung von Magnetit erfolgt direkt aus $\gamma\text{-FeOOH}$ - eine Bildung über zwischenzeitlich entstehende Phasen konnte ausgeschlossen werden - und dieser Sachverhalt wird durch die Gleichungen (14) und (21) richtig wiedergegeben. Weitere Aussagen bezüglich des Mechanismus der Transformation sind nicht möglich. Die vorausgegangene Alkalisierung des Porenelektrolyten ist ausreichend, um eine vollständige Reduktion der Elektrode, die unter OH^- -Ionenverbrauch abläuft, zuzulassen.

Parallel zu der in den Poren ablaufenden Magnetitbildung erfolgt an den dem Hauptelektrolyten zugängigen Bereichen der Elektrode die Reduktion zu GR II. Der pH-Wert des Hauptelektrolyten ist im Gegensatz zu dem des Porenelektrolyten als weitgehend konstant zu betrachten, somit ist das Gleichgewichtspotential der Umwandlung $\text{GR II} \rightarrow \gamma\text{-FeOOH}$ festgelegt. Bei genügend hoher Überspannung erfolgt die Umwandlung in merklichen Mengen. Die Ursache der unterschiedlichen Anteile der beiden Spezies am Gesamtbestand ist vermutlich eng mit den jeweilig vorherrschenden Keimbildungsprozessen verbunden.

Wird diese aus zwei Phasen bestehende Elektrode oxidiert, so setzt sich GR II vollständig zu $\gamma\text{-FeOOH}$, Magnetit dagegen nur partiell zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ um. Die Reoxidation des Magnetits findet mit ziemlicher Sicherheit nur in einer dünnen Randschicht der

Elektrode statt. Das auf diesem Wege gebildete $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ läßt sich wieder zu Fe_3O_4 reduzieren, also ist auch hier ein zyklischer Reduktions- und Oxidationsprozeß möglich, der durch Gleichung (24) beschrieben werden kann. Insgesamt kann folgendes Schema (Abbildung 38) für die beobachteten Phasenumwandlungen an $\gamma\text{-FeOOH}$ in 0,1 M Na_2SO_4 formuliert werden.

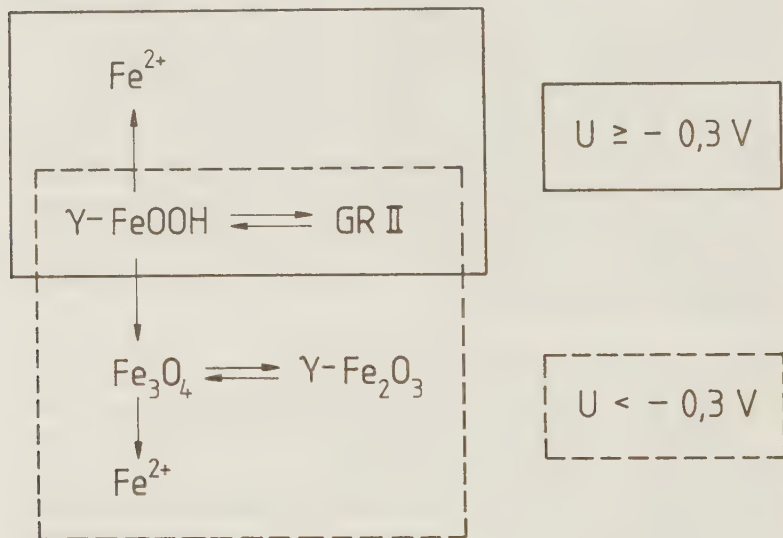


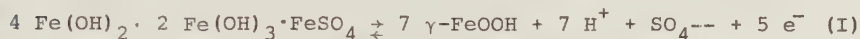
Abb. 38:

Reaktionsschema der Phasenumwandlungen

In dieser schematischen Darstellung bedeuten Doppelpfeile, daß die Reaktionen in beiden Richtungen und nahezu reversibel ablaufen können, wogegen ein Einzelpfeil anzeigt, daß sie nur in der angezeigten Richtung ablaufen können.

Zum Ablauf der atmosphärischen Korrosion des Eisens

Von zentraler Bedeutung für das von EVANS entwickelte Modell der atmosphärischen Korrosion sind - im weitesten Sinne - zyklisch ablaufende Reduktions- und Oxidationsreaktionen an Eisenoxiden. Dabei ist es zunächst sekundär, an welchen Oxidphasen Prozesse der geforderten Art stattfinden. Die experimentellen Ergebnisse liefern zwei in diesem Sinne ablaufende Reaktionszyklen, die durch die nachfolgenden Gleichungen beschrieben werden können:



Wegen der im Vergleich zu Zyklus I kleinen umgesetzten Strommengen und dem relativ, für die atmosphärische Korrosion betrachtet, positiven Potential der Umwandlung $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spielt Zyklus II beim Rosten des Eisens vermutlich eine untergeordnete Rolle. Zyklus I dagegen leistet nach den durchgeführten Untersuchungen einen merklichen Beitrag zum Verlust der metallischen Phase. Nun ist über das Auftreten von GR II als eine dem Naturrost zugehörige Phase noch nichts berichtet worden. Das liegt zum einen daran, daß er sich rasch zu $\gamma\text{-FeOOH}$ umsetzt und zum anderen die gebildete Menge wohl sehr klein im Vergleich zum Gesamtphasenbestand ist.

Die postulierten Reaktionen von EVANS laufen in dieser Form wahrscheinlich nicht ab. So ist einerseits die Reduktion von $\gamma\text{-FeOOH}$ zu Magnetit ein pH-abhängiger Prozeß, andererseits ist die Reoxidation des Magnetits zu $\gamma\text{-FeOOH}$ nicht möglich.

Literatur

- [1] Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1979
- (2) Tomashov, N.D.: Theory of the corrosion and protection of metals, New York: Macmillan 1966
- (3) Kunze, E.: Neue Hütte 19 (1974) 295-303
- (4) Hiller, J.-E.: Werkstoffe und Korrosion 17 (1966) 943-951
- (5) Misawa, T.; Kijuno, T.; Suetaka, W.; Shimodaira, S.: Corr. Sci. 11 (1971) 35-48
- (6) Worch, H.; Forker, W.; Rahner, D.: Werkstoffe und Korrosion 34 (1983) 402-410
- (7) Kaesche, H.: Werkstoffe und Korrosion 15 (1964) 379-389
- (8) Misawa, T.; Asami, K.; Hasimoto, K.; Shimodaira, S.: Corr. Sci. 14 (1974) 279-289
- (9) Evans, U.R.; Taylor, C.A.J.: Corr. Sci. 12 (1972) 227-246
- (10) Keller, P.: Werkstoffe und Korrosion 18 (1967) 865-878
- (11) Keller, P.: Werkstoffe und Korrosion 20 (1969) 102-108
- (12) Keiser, J.T.; Brown, C.W.; Heidersbach, R.H.: Corr. Sci. 23 (1983) 251-259
- (13) Keller, P.: Werkstoffe und Korrosion 22 (1971) 32-35
- (14) Graham, M.J.; Cohen, M.: Corrosion NACE 32 (1976) 432-438
- (15) Meisel, W.; Molnar, B.: Werkstoffe und Korrosion 30 (1979) 438-441
- (16) Leidheiser, H.J.R.; Music, S.: Corr. Sci. 22 (1982) 1089-1096
- (17) Suzuki, I.; Masuko, N.; Hisamatsu, Y.: Corr. Sci. 19 (1979) 521-535
- (18) Suzuki, I.; Hisamatsu, Y.: J. elec. Soc. 127 (1980) 2210-2215
- (19) Stratmann, M.; Bohnenkamp, K.; Engell, H.-J.: Corr. Sci. 23 (1983) 969-985

- (20) McEnaney, B.; Smith, D.C.: Corr. Sci. 20 (1980) 873-886
- (21) Misawa, T.; Hashimoto, K.; Shimodaira, S.: Corr. Sci. 14 (1974) 131-149
- (22) Bernal, J.D.; Dasgupta, D.R.; Mackay, A.L.: Clay Minerals Bull. 4 (1959) 15-30
- (23) Kassim, J.; Baird, T.; Freyer, J.R.: Corr. Sci. 22 (1982) 147-158
- (24) Detounay, J.; Miranda, L.; Deric, R.; Ghodsi, M.: Corr. Sci. 15 (1975) 295-306
- (25) Mackay, A.L.: Reactivity of Solids, 571-583, Amsterdam 1961
- (26) Oosterhaut, van G.W.: J. inorg. nucl. Chem. 29 (1967) 1235-1238
- (27) Schwertmann, U.; Taylor, R.M.: Clays and Clay Minerals 20 (1972) 151-158
- (28) Keiser, J.T.; Brown, W.C.; Heidersbach, R.H.: Corrosion NACE 38 (1982) 357-360
- (29) Cohen, M.; Hashimoto, K.: J. elec. Soc. 121 (1974) 42-45
- (30) Formaro, L.: Corr. Sci. 20 (1980) 1251-1257
- (31) Hickling, A.; Ives, D.J.G.: Electrochim. Acta 20 (1974) 63-68
- (32) Okada, H.; Hosoi, Y.; Jukawa, K.; Naito, H.: 4. Int. Congress "Metallic Corr.", 392-398, Amsterdam 1969
- (33) Okada, H.; Hosoi, Y.; Naito, H.: Corrosion NACE 26 (1970) 429-430
- (34) Matsushima, I.; Ueno, T.: Corr. Sci. 11 (1971) 129-140
- (35) Schwarz, H.: Werkstoffe und Korrosion 23 (1972) 648-663
- (36) Feitknecht, W.: Z. Elektrochemie 63 (1959) 34-43
- (37) Schwitter, H.; Böhni, H.: Werkstoffe und Korrosion 31 (1980) 703-711
- (38) Misawa, T.: Corr. Sci. 13 (1973) 659-676

- (39) Grauer, R.: Werkstoffe und Korrosion 32 (1981) 113-118
- (40) Vetter, K.J.: Elektrochemische Kinetik,
Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1961
- (41) Wells, A.F.: Structural Inorganic Chemistry, 526 ff,
Oxford 1975
- (42) Haruyama, S.; Masamura, K.: Corr. Sci. 19 (1978) 263-274
- (43) Sukhatin, A.M.; Gankin, E.A.; Khentov, A.I.:
Zashchita Metal. 11 (1975) 165-169
- (44) Sukhotin, A.M.; Gankin, E.A.; Kentov, A.I.:
Protect. Metals 12 (1976) 38-40
- (45) Sukhotin, A.M.; Gankin, E.A.; Kentov, A.I.:
Protect. Metals 11 (1975) 156-159
- (46) Strobl, B.: Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1983

Herrn Professor Dr. H. Kaesche danke ich
für die Übertragung und Betreuung der vorliegenden
Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei den Mitarbeitern
des Lehrstuhls, die mir bei der Durchführung
der Arbeit hilfreich zur Seite standen.

Lebenslauf

Name: Karl Ernst
Geburtsdatum: 19.08.1952
Geburtsort: 8831 Markt Berolzheim
Familienstand: verheiratet, ein Kind
Schulen:
1958 - 1966 Volksschule in Mkt. Berolzheim
1966 - 1969 Fachschule für Maschinenbau in Ansbach
1969 - 1970 Vorkurs zu den staatlichen
Ingenieurschulen in Bayern an der
Rudolf-Diesel-Fachschule der Stadt
Nürnberg
Studium:
1970 - 1974 Maschinenbau an der Fachhochschule Nürnberg
15.02.1974 Abschluß als Ingenieur (grad)
1974 - 1978 Werkstoffwissenschaften an der
Friedrich-Alexander Universität
Erlangen-Nürnberg
Oktober 1978 Diplom-Ingenieur-Hauptprüfung
1979 Diplomarbeit
Dezember 1979 Beginn der Promotion am Institut
für Werkstoffwissenschaften
Lehrstuhl IV: Korrosion und Oberflächentechnik
der Universität Erlangen-Nürnberg
ab Januar 1982 Akademischer Rat auf Zeit, mit der Abhaltung
von Lehrveranstaltungen beauftragt,
Institut für Werkstoffwissenschaften,
Lehrstuhl IV: Korrosion und Oberflächentechnik
der Universität Erlangen-Nürnberg

